



薄肉球状黒鉛鋳鉄の鋳造における溶湯組成調整と処理に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-11-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 王, 強 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009700

博 士 論 文

薄肉球状黒鉛鑄鉄の鑄造における溶湯
組成調整と処理に関する研究

Study on Chemical Composition Adjustment
and Treatment of Molten Metal during Casting
Thin Wall Ductile Cast Iron

2018 年 9 月
王 強

目次

第 1 章 序論	4
1. 1 研究の目的	4
1. 2 論文の構成	8
1. 3 従来の研究	10
1. 3. 1 球状黒鉛鑄鉄の凝固と組織	10
1. 3. 2 黒鉛鑄鉄の溶湯処理	18
1. 3. 3 球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化	21
1. 3. 4 薄肉球状黒鉛鑄鉄に関する従来の研究	26
参考文献	37
第 2 章 ミクロ組織に及ぼす組成（炭素とけい素）の影響	40
2. 1 緒言	40
2. 2 実験方法	40
2. 3 実験結果および考察	42
2. 4 結論	51
参考文献	51
第 3 章 ミクロ組織に及ぼす冷却速度の影響	53
3. 1 緒言	53
3. 2 実験方法	53
3. 2. 1 溶解実験	53
3. 2. 2 試験片形状と冷却速度の測定	54
3. 3 実験結果及び考察	57
3. 3. 1 冷却曲線と冷却速度	57
3. 3. 2 冷却速度と黒鉛化	60
3. 3. 3 冷却速度及び組成と黒鉛粒数	64

3. 3. 4 冷却速度及び組成と基地組織の関係	68
3. 3. 5 組成と CE カップの冷却曲線	71
3. 4 結論	74
参考文献	75
第 4 章 熱分析による溶湯の最適化	76
4. 1 緒言	76
4. 2 実験方法	76
4. 3 実験結果及び考察	79
4. 3. 1 化学組成	79
4. 3. 2 接種剤と球状化剤の添加量と黒鉛化	80
4. 3. 3 熱分析の結果及び回帰分析	86
4. 4 結論	101
参考文献	102
第 5 章 薄肉球状黒鉛鑄鉄の衝撃特性に及ぼす黒鉛粒数の	
影響	103
5. 1 緒言	103
5. 2 実験方法	104
5. 3 実験結果及び考察	106
5. 3. 1 供試材の組成及びミクロ組織	106
5. 3. 2 切欠きの影響	108
5. 3. 3 けい素量の影響	109
5. 3. 4 黒鉛粒数の影響	117
5. 3. 5 破面の観察	123
5. 4. 結論	125
参考文献	126
第 6 章 総括	127

参考文献	131
付録 1(熱分析解析プログラム).....	132
謝辞	139

第 1 章 序論

1. 1 研究の目的

鑄鉄(片状黒鉛鑄鉄)は最も広く工業的に用いられてきた金属材料の 1 つである。しかし一般的に引張強さが低く、また耐衝撃性が悪いなどの欠点を持つため、用途は限られていた。鑄鉄のこのような機械的性質の弱さは、主に鑄鉄組織に現れる黒鉛の形態が片状であるためといわれている。

イギリスの鑄物研究所の H.Morrogh²⁾は、片状黒鉛鑄鉄になる溶湯に希土類元素であるセリウムミッシュメタルを添加し、Si-Zn-Mn 合金の接種剤で接種することにより、マイクロ組織の黒鉛が球状に現れることを 1948 年 5 月アメリカ鑄物協会(AFS)の大会で発表した。また、アメリカの A.P.Gagnebin と K.D.Mills³⁾らは同様の溶湯にマグネシウム、またはその合金を添加して Fe-Si 合金で接種すると、鑄放し組織で球状黒鉛が晶出し、優れた強靱性を有する高延性な鑄鉄が得られると 1948 年に発表した。その後、片状黒鉛鑄鉄に比較して大幅に引張特性が改善された球状黒鉛鑄鉄は、ダクタイル(Ductile Cast Iron)やノジュラー鑄鉄(Nodular Cast Iron)と呼ばれ¹⁾、様々な強度部材へと用途が拡大された。

球状黒鉛鑄鉄は世の中に公表されてから、すでに 70 年が経過しているが、高強度、高靱性の機械的性質を加えて、信頼性が高い銑鉄鑄物として、設備、機械などの重要部分に使用され続けてきた。特に、自動車部品への使用が多く、エキゾーストマニホールド、ステアリングギア及びクランクシャ

フト，油圧シリンダなどに利用されている．その他には，鋳鉄やマンホール蓋などの社会インフラを支える鋳造製品へ適用されている．

一方，自動車業界において，CO₂規制，排ガス規制などの多くの規制が強化に伴う燃費規制が実施される中で，部品の軽量化が大きくクローズアップされている⁴⁾．そのため，自動車用の鋳物部品の軽量化のために，材質変更や薄肉化が求められている．その要求を満足させるために，鉄製部品の代替として，アルミニウム合金やマグネシウム合金が使用されている．しかし，適用しようとする部品によっては，製造コストの問題や部品形状の制約から，要求される疲労強度や引張特性を満足させることができないために，鋳鉄を使用せざるを得ない状況が存在する⁵⁾．そのため，材質を変更せずに鋳鉄の薄肉強じん化への研究開発が求められている．薄肉強じん性鋳鉄は，アルミニウム合金より小さな鋳鉄の比強度を補い，部品形状や使用環境の制約によって軽合金を適用できない部材の高強度鋳造材料として強く開発が望まれている⁵⁾．

鋳鉄の薄肉化に対しての大きな障害は，鋳鉄のミクロ組織が鋳造凝固時の冷却速度に敏感であるために，薄肉化による冷却速度の上昇はセメンタイト(Fe₃C)を晶出することにある．基地組織中へのセメンタイト晶出は，脆い炭化物によって鋳鉄の靱性と強度を大幅に低下する．また，著しい硬化を伴うために，部品製造上の後加工ができなくなる．そのため一般的な機械構造用部品においては，鋳造後の鋳放し組織にセメンタイトを晶出させない鋳造条件が必須となっている．

これら基地組織中にセメンタイト相を含む組織（以後，チル組織と称する）の晶出を防ぐために，多くの研究がなされている．高い炭素当量($C\%+1/3Si\%$)の溶湯⁶⁾⁷⁾，希土類元素の添加⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾，硫黄量の制御¹¹⁾，溶湯の減圧処理による脱酸・脱窒処理¹²⁾¹³⁾をなど，チル化または黒鉛化との関係について報告がなされている．堀江らは C, Si 量の相違による黒鉛粒数の変化及びチル組織の晶出との関係を報告している¹⁴⁾．チル組織の晶出は，冷却速度と組織中の黒鉛粒数に大きく依存しており，ある一定冷却速度の条件下ではチル組織が晶出しない最低限の黒鉛粒数(臨界黒鉛粒数)が存在することを明らかにしている．

球状黒鉛鑄鉄における黒鉛の晶出と成長は，共晶反応時の黒鉛の拡散に律速されてる．共晶凝固時の黒鉛核への炭素原子の供給は，黒鉛周囲に晶出しているオーステナイト内を拡散して移動しなければならない．黒鉛粒の微細化及び多粒化は，オーステナイトの表面積を増大させ，同時に黒鉛周囲のオーステナイト相の厚さを減少させるために，炭素原子の拡散量を増加して黒鉛共晶凝固を進行させやすい¹⁵⁾．したがって，薄肉球状黒鉛鑄鉄の鑄造では，いかに晶出する黒鉛粒数を増加させるかが重要となる．

球状黒鉛鑄鉄の組織は，元湯の組成，接種処理及び黒鉛球状化処理の溶湯処理に大きな影響を受ける．球状黒鉛鑄鉄では共晶組成を基本組成として成分調整がなされている．工業的には炭素量とシリコン量から求めた炭素当量(Carbon Equivalent; 以降 CE 値と称す)，接種剤の種類及び接種方法，黒鉛球状化処理剤と球状化処理方法について報告されてきた．

薄肉球状鑄鉄の鑄造においては JIS で規定されているような一般的な球状黒鉛鑄鉄とは異なり，その速い冷却速度によって黒鉛晶出に及ぼす元湯組成の影響は大きいと考えられる．そのため，チル化抑制に対する最適な組成について系統的に調査する必要がある．また，明らかにしたチル化抑制条件を，製造現場で使えるようにするためには，その溶湯が薄肉鑄造にとって適正であるか判断しなければならない．

そこで本研究では，溶湯の熱分析から得られた溶湯性状の情報と，その溶湯を鑄造した薄肉球状黒鉛鑄鉄のミクロ組織情報の相関性から新しい溶湯評価を検討する．また，鑄物の生産で用いられている接種処理や球状化处理の効果を，熱分析で評価する方法を検討する．最終的には薄肉球状黒鉛鑄鉄の鑄造現場で応用できる熱分析法の提案を目指す．

1. 2 論文の構成

本研究は次の項目と方針により行う。

第 1 章 序論

球状黒鉛鑄鉄の凝固及び黒鉛の晶出過程，接種，黒鉛の球状化，基地組織と機械的性質についての理論整理を行う。

薄肉球状黒鉛鑄鉄のチル化を抑制手段及び熱分析方法の応用についての先行研究との関連と研究背景を述べる。さらに，球状黒鉛鑄鉄の機械的性質については衝撃特性に着目し，化学組成と組織の影響について整理する。

薄肉球状黒鉛鑄鉄の製造における課題と本研究の目的を述べる。

第 2 章 ミクロ組織に及ぼす組成(炭素とけい素)の影響

肉厚 2mm のチル無し薄肉球状黒鉛鑄鉄を溶製するために，接種や球状化処理を施す前後の溶湯組成と組織の関係を系統的に調査する。組成は共晶点付近の炭素当量を基本組成とし，炭素量を一定としてけい素量を変化させたときと，けい素量を一定として炭素量を変化させたときの黒鉛化状態を調査する。また，基地組織に及ぼす組成の影響についても合わせて調査する。最終的にはチル化を抑制する組成と原理について検討する。

第 3 章 ミクロ組織に及ぼす冷却速度の影響

第 2 章で明らかにした基本組成で薄肉球状黒鉛鑄鉄を鑄造した時のミクロ組織に及ぼす冷却速度の影響を調査する。三

角柱のエッジを肉厚 2mm の薄板試験片上に配置し，肉厚を連続的に変化させた時の組織から，黒鉛化に及ぼす化学組成と冷却速度の影響について調査する．また，溶湯の冷却曲線と薄肉鑄鉄の組織の関係を調査する．

第 4 章 熱分析による溶湯の最適化

薄肉球状黒鉛鑄鉄の製造現場への適用を考慮して，接種や黒鉛球状化などの溶湯処理による黒鉛晶出への効果を熱分析によって評価する．熱分析データと薄肉球状黒鉛鑄鉄の組織の相関性を調査し，チル化せずに黒鉛化する溶湯を判断するための手法を検討する．

第 5 章 薄肉球状黒鉛鑄鉄の衝撃特性に及ぼす黒鉛粒数の影響

薄肉化された部品では衝撃による割れや折れによる破損が最も懸念されている．また，薄肉球状黒鉛鑄鉄の試験方法は JIS で規定されておらず，その基本的な情報の蓄積は重要である．肉厚 1.5mm の板状試験片に U 及び V ノッチを加工し，靱性に及ぼす黒鉛組織および基地組織の影響を検討する．

第 6 章 総括

チル化させずに薄肉球状黒鉛鑄鉄を鑄造するための組成条件，冷却速度，衝撃特性，溶湯処理プロセス，熱分析及び黒鉛粒予測方法を結びつけて最適な薄肉鑄鉄の製造プロセスを提案する．

1. 3 従来の研究

1. 3. 1 球状黒鉛鑄鉄の凝固と組織

球状黒鉛鑄鉄の製造には過共晶鑄鉄であることが望ましい。特に，CeとかCaで球状黒鉛鑄鉄を製造する場合はこのことが大切である。Mgで球状化処理の場合には亜共晶組成でも製造可能であるが，その場合，ピンホールが発生しやすい。また，過剰な過共晶組成では球状黒鉛の浮上による偏析，すなわちカーボンのドロスが発生しやすい。

鑄鉄はFe-C-Si合金である。球状黒鉛鑄鉄に含有する炭素とけい素は，一般的に3.5~3.9mass%，1.8~2.8mass%である¹⁶⁾。鑄鉄の組織の制御には5つの元素(C, Si, Mn, P, S)の影響が大きく，その中でもCとSiの影響が顕著である。これら化学組成と冷却速度を考慮することによって鑄鉄の組織が決定される¹⁾。Table 1-1に球状黒鉛鑄鉄の標準的な化学組成を示す。この化学組成はCE値4.3%が共晶組成になっている。大型鑄物のC, Si含有量は標準より低く，小型鑄物に対しては高くなる傾向にある。

Table 1-1 Standard chemical composition of ductile cast iron¹⁾

(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Mg	CE
3.5	2.5	0.4	<0.05	<0.02	>0.04	4.3

$$CE = C\% + 1/3(Si\% + P\%) = 4.3$$

また、黒鉛の球状化処理で添加される Mg 量については、標準組成に 0.04%以上の含有が必要であるとが International Nickel 社の特許に示されている¹⁶⁾。Mg が溶湯に添加されたとき、溶湯を直接に脱硫および脱酸し、その際に生成した MgS、MgO またはそれらの反応生成物の大部分は浮上分離する。それらは非常に微小で、鑄鉄に溶解しているものが残留 Mg 量として定性分析時に検出される。もし、Mg また Mg 合金添加する前に、鑄鉄の溶湯が脱硫、脱酸されている場合に、Mg の歩留りはよくなる。

球状黒鉛鑄鉄の溶湯として黒鉛を晶出させるためには、C 量と Si 量の関係は過共晶組成が望ましい。しかし、引け巣の発生を低くするためには共晶組成が多く用いられている。亜共晶組成では、Mg 処理を添加した時に、黒鉛が球状かされるが、ピンホールの発生が多くなりやすい。

Si 量を増加させると、黒鉛の粒数が増加し、粒径は小さくなる傾向がある。また、基地組織のフェライト化を促進する。

Mn は基地組織の炭化物の安定化に寄与する、そのため、鑄放しでフェライト化を促進する場合には Mn 量 $\leq 0.2\%$ にすることが有効である。また、パーライト組織を増加させるには、0.4%以上の添加が望ましい。

P は黒鉛球状化を防げる元素ではないが、含有量が多くなると硬くて脆いステダイト(鉄、リン化鉄、セメンタイト共晶組織)が晶出して脆化する。そのため P の含有量はできるだけ少ないほうがよい。

S は Mg との親和力は大きく，過剰な S の存在は，球状化処理材中の Mg と反応して，黒鉛の球状化を阻害する恐れがある．

球状黒鉛鑄鉄の凝固現象において共晶凝固が最も重要である．鑄鉄の黒鉛組織は共晶凝固の過程で決定される．球状黒鉛鑄鉄の共晶凝固モデルを Fig.1-1 に示す¹⁷⁾．(a)は共晶凝固前に溶湯から直接晶出した球状黒鉛を示す．(b)共晶凝固開始とともにその黒鉛がオーステナイトに取り囲まれる．共晶凝固において，黒鉛の成長速度はオーステナイト厚さの増加速度より小さい．したがって，凝固終期ほどオーステナイト相は厚くなり，オーステナイト中を拡散する黒鉛原子量が減少するため，黒鉛化が困難になる．例えば，溶湯組成が共晶組成と仮定して，Fe-C 合金の平衡状態図から凝固終了時のオーステナイト相の厚さを計算すると，オーステナイト相の厚さは黒鉛の半径の 1.4 倍になっており，この厚さが C の拡散の防げとなっている．

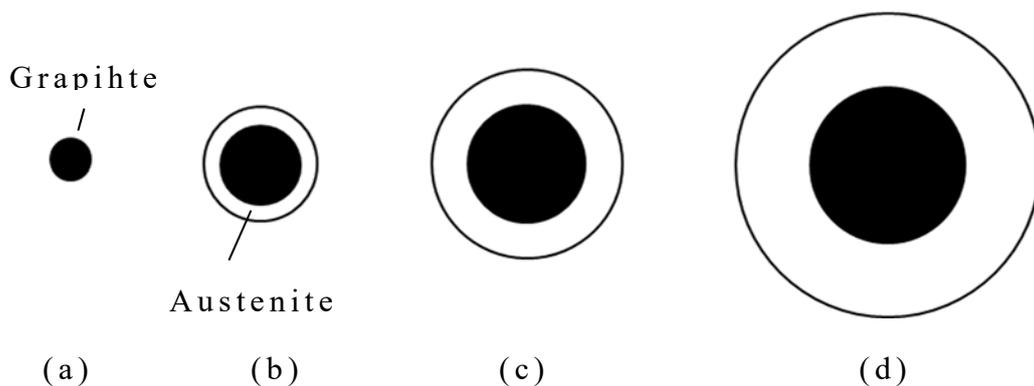


Fig.1-1 Eutectic solidification model of cast iron.

したがって、Cの拡散を促進するにはオーストナイト相の厚さを薄くしなければならない。そのためには黒鉛の粒数を増加させる必要がある。例えば、黒鉛粒数の量を2倍にすると、黒鉛の半径は21%減少し、オーストナイト相の厚さも21%減少することがわかる¹⁷⁾。このことから球状黒鉛鑄鉄では接種によって、黒鉛核を増加させることが極めて重要である。

球状黒鉛鑄鉄の共晶凝固では、黒鉛と溶湯は直接接することはない。これが通常の共晶合金の凝固形態とは全く異なる点である。これを通常の共晶凝固と区別して分離共晶成長といわれている¹⁸⁾。

黒鉛粒数の増大は引けを減少させ、チル化を防止し、チャッキー黒鉛¹⁹⁾の生成も防げる。したがって、黒鉛粒数を増加させる技術は厚肉鑄鉄及び薄肉鑄鉄のいずれの鑄造プロセスにおいても重要な課題となっている。

通常、金属の凝固では液相から1つの固相が晶出する。しかし、共晶系では液相から2つの固相が同時に晶出する。したがって、共晶凝固とは、1つの液相から2つ以上の固相が同時に晶出する現象を言う。A・Bの2元系共晶の典型的な平衡状態図をFig.1-2に示す²⁰⁾。共晶組成の液相(L3)から固相a3とb3が同時に晶出することになる。2元系では3相共存は自由度がゼロであり、共晶凝固中は温度が一定に持たれる。言い換えると、組成に関わらず、a3～b3の範囲では、共晶温度は同じである。そして、凝固が完了すると、液相はなくなり、 $\alpha+\beta$ の2相が共存するので温度は降下する。

共晶凝固と表面エネルギーの関係を知ることも重要である。一般的に、物体は表面積を最小にするため、球形になろうと

する．ここで，Fig.1-3 のように大きさの異なる 2 つの球状 β 相が α 相中に共存する状態で考えてみる．固相 α と β 相間の界面エネルギーを $\delta_{\alpha\beta}$ とすると，半径 r の β 相の界面自由エネルギー $G(r)$ は，半径 r の関数で示すと次のようになる．

$$G(r) = 4 \pi r^2 \delta_{\alpha\beta} \quad 1-1$$

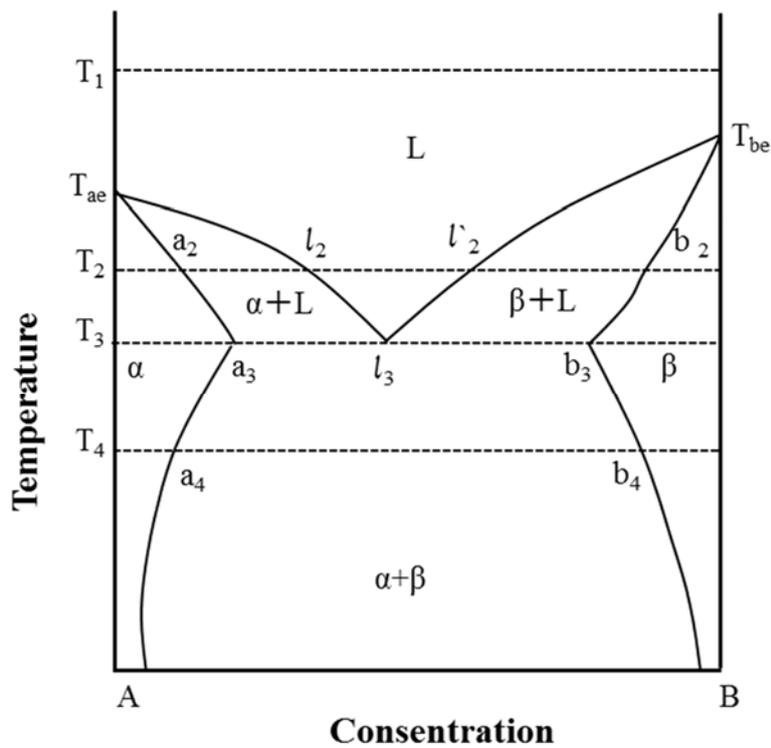


Fig.1-2 A and B binary-component phase diagram. ²⁰⁾

通常用いられる自由エネルギー G は，本来は体積自由エネルギー G_v と界面エネルギー G_i の和で示されるが，通常は G_v に比べ G_i があまりに小さいため，これが省略され $G = G_v$ で記述されている． β 相の 1 つは半径 r の球で，2 つ目の β 相は

半径無限大 ($r=\infty$), すなわち平滑な相とする. 2つの β 相の間の界面エネルギー $\Delta G(r)$ は次の式で表されている²¹⁾.

$$\Delta G(r) = 2 \delta_{\alpha\beta} V_m / r \quad 1-2$$

ここで V_m は β 相のモル体積である. したがって, r が大きくなると, 過剰界面エネルギーは減少することになる. すなわち, r が大きくなると界面エネルギーの寄与は小さくなり, 界面が平滑になると $r=\infty$ であり, 界面エネルギーの寄与はゼロになる.

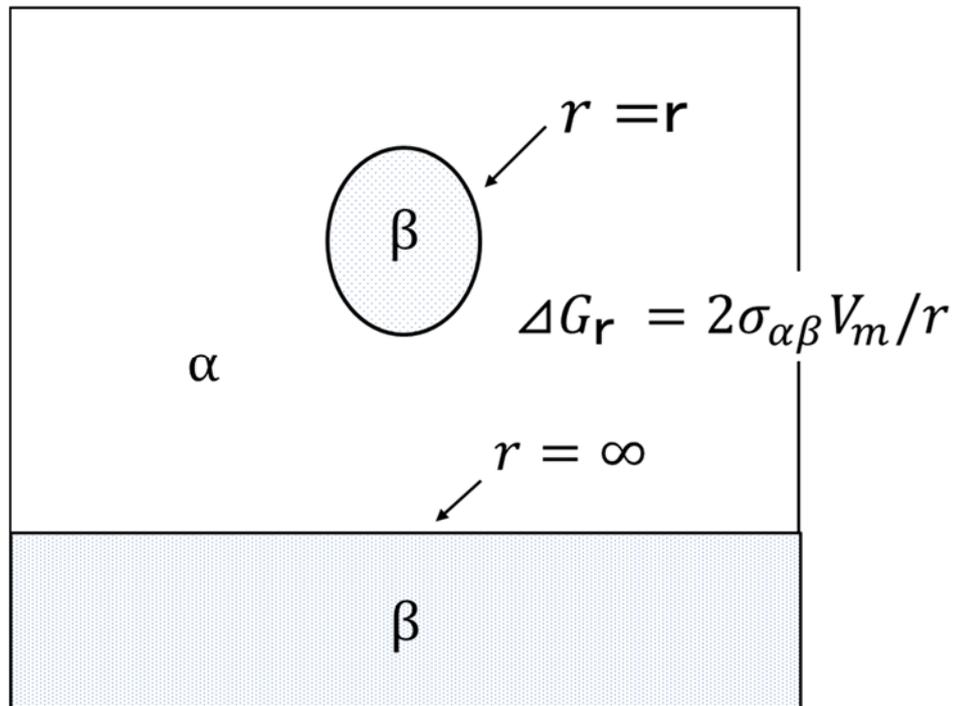


Fig.1-3 Bigger different for phase β exits in phase α ²⁰⁾.

Fig.1-2 の状態では, 2つの β 相間のエネルギー差 $\Delta G(r)$ は, 半径 r の関数として, (1-2)式で示すことが出来る. そこで, 小さな球に比べて比表面積が大きく, その分だけ過剰エネルギー

ギー $\Delta G(r)$ を有しているといえる。このため、小さな固相は不安になり、溶融温度は低下し、 α 相への B 元素の溶解度 X_r は半径無限大(平滑)な場合 X_∞ に比べて(1-3)式のように増大する。ここで r の単位は nm である。C:定数(nm) $\doteq 1$

$$X_r / X_\infty \doteq 1 + C/r \qquad 1-3$$

従って、 $r = 10\text{nm}$ では、 $X_r/X_\infty \doteq 1.1$ になり、溶解度は約 10% 増大することが分かる。これらの関係を温度・自由エネルギー線図で Fig.1-4 に示す。ここで凝固を考えるために S 相を固相、L 相を液相とする。固相の半径を r とすると、2つの固相の自由エネルギー線が液相線の自由エネルギー線と交わる点がそれぞれの固相の融点であり、両者の融点は異なる。この ΔG の考え方を層状組織に導入すると Fig.1-5 が得られる。このように、組織の大きさ(ここでは β 相の厚さまたは半径)が状態図に影響することが分かる。平衡状態では凝固速度はゼロであり、実際に凝固が進行するために、さらに過冷が必要になる。

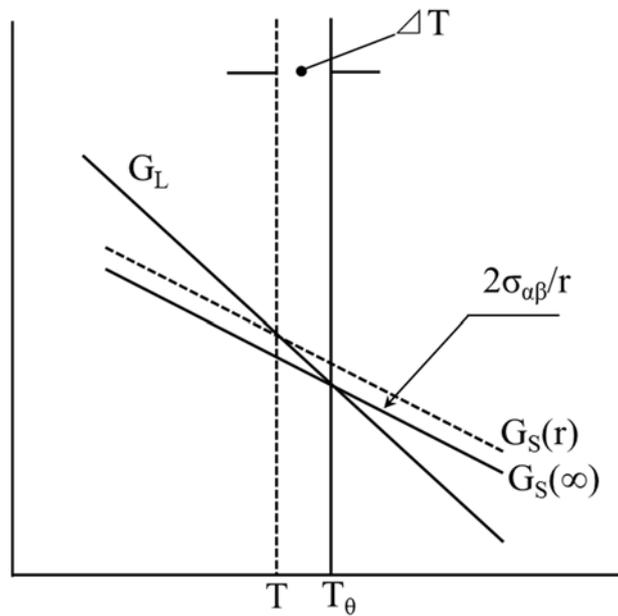


Fig.1-4 Relationship between Gibbs free energy and temperature of liquid and solid phases. ²¹⁾

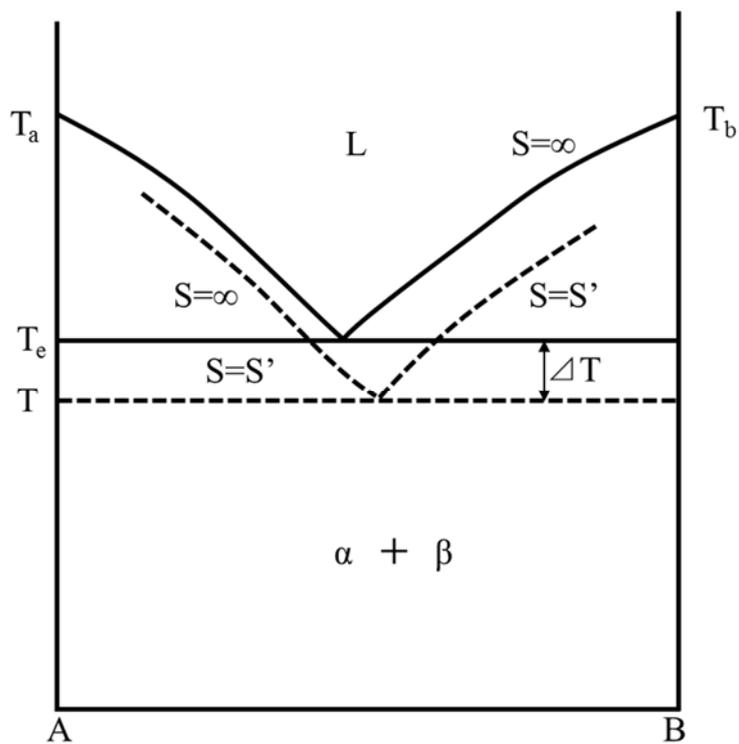


Fig.1-5 Effect of size of solid phase on eutectic phase diagram. ²¹⁾

1. 3. 2 黒鉛鑄鉄の溶湯処理

球状黒鉛鑄鉄の鑄造において重要な溶湯処理は、黒鉛の球状化処理と接種処理である。黒鉛の球状化処理は Fe-Si-Mg 合金や Fe-Si-Mg-Ca-Re 合金などの球状化剤を溶湯中に添加して共晶凝固過程で炭素を球状黒鉛として晶出させるプロセスである。黒鉛の球状化説には諸説あり、五十嵐によって Table 1-2 のように取りまとめている²²⁾。この分類では、球状黒鉛の生成機構は①過飽和のオーステナイトから析出やセメンタイトの分解によるとする間接晶出説、②核によるとする核説、③成長により球状化するという成長説などに大別されている。亜共晶組成では初晶にオーステナイトが晶出し、凝固の進行につれ液相組成では液相線に沿って共晶から過共晶へと連続的に変化する。この過冷した過共晶組成の残留液相から球状黒鉛が直接晶出する。したがって、球状黒鉛の生成は亜共晶・過共晶を問わず、全く同じ機構であると考えられている。しかし、均質核生成には非常に大きい過冷が必要であり、通常は黒鉛の不均質核物質となり得るがオーステナイトは黒鉛の不均質核にはなり得ない、とする One Way Nucleation の問題でもあり、時には Fe-C 系では黒鉛を、Al-Si 系では Si を先行相ということもある²³⁾²⁴⁾。

球状黒鉛鑄鉄の溶湯処理では、球状化処理と同様に接種処理が非常に重要である。球状黒鉛鑄鉄は Fig.1-1 で説明したように黒鉛をオーステナイトが覆うために、片状黒鉛鑄鉄に比較してチル化傾向が大きい。そのため、黒鉛核を増大させる後期接種はチル化抑制に対して極めて有効であり、必要なプロセスと考えられる。一般に接種剤として用いられる Fe-

Si 合金 (75%または 50%)やカルシウムシリコンなどは 0.2~0.4%添加されている。接種の効果として、黒鉛粒数を増加させるのと同時に、A₁変態におけるフェライト析出を促進させる。また、接種の効果は時間とともに低減する(フェーディング)ために、接種後できるだけ速やかに注湯することが望ましいとされている。

Table 1-2 Graphite spherification mechanism being advocated ²²⁾.

No.	説	発表者	発表年	概要
1	過飽和オーステナイト説	A. Wittomoser A. De Sy E. Piwowarsky	1950 1953 1950	黒鉛が融体から直接晶出し、オーステナイトに囲まれ、Cの拡散、成長。
2	カーバイト分解説	H. Morrough W. Williams	1947 1947	一度白鉄凝固し、そのカーバイトが分解して黒鉛を析出
3	過冷説	A. Wittomoser R. Mehl	1951 1950	Mg添加しで黒鉛核消失し過冷すると黒鉛a, c軸方法の成長速度差減少
4	界面エネルギー説	F. Buttner .etc 上田 他	1951 1978	Mg添加で溶湯の界面エネルギー大となることから説明
5	吸着説	飯高	1950	Mgが黒鉛に吸着、表面張力を高める
6	凝集説	F. Furrum	1952	局部的に高C, Si域でコロイド状黒鉛が球状に凝集
7	転位説	M. Hillert .etc L. Qifu	1954 1993	球状黒鉛が螺旋転位によって成長
8	気泡説	S. Karsay 張, 川野 他 糸藤, 他	1964 1983 1995	Mgの微細気泡内面に黒鉛がまず内部に向かって成長、その後、外方向へ
9	核説	A. De Sy A. Rosenstiel .etc M. Jacobs L. Lvaknenko 草川 他 堀江 他 L. Qifu	1950 1964 1974 1979 1976 1985 1993	光顕観察に基づく推論から電顕による実測で様々の核物質(Mg-Si化合物, スピネル構造の物質, Crich化合物, 酸化物・硫化物)が提唱されてきた。

黒鉛球状化には多くの説があり²⁵⁾、必ずしも統一見解が得られてはならない。しかし、工業的には、Mg、CeやCaの添加が一般に行われており、これら球状化元素による脱硫、脱酸で球状化すると考えられる。その根拠として、高純度Fe-C合金とFe-C-Si合金でも球状黒鉛が生成することが確認されている²⁶⁾。

一方、最近では黒鉛の球状化に関しての製造上の問題はあまりなくなっており、いかにして黒鉛粒数を増大させるかが開発の課題になりつつある。すなわち、黒鉛粒数を増加させて、引け巣やチル組織、チャンキー黒鉛の生成に力が注がれている。中江、五十嵐らによって、核物質と製造条件の関係についてTable 1-3のようにまとめられている²⁷⁾。球状化処理剤によって、核物質が大きく変化しており、一定の傾向は決定することはできない。すなわち、いかなる物質でも不均質核に作用する可能性を示している。

Table 1-3 Graphite nucleation material during different spheroidizing treatment.²⁷⁾

試料	形状	直径, μm	核物質	その他構成物質
Mg処理(低S [※])	角	0.5~1.0	(MgSiAl)N or MgS	MgO, (MgSiAl)N
Mg処理(高S ^{※※})	球	0.5~1.0	MgS or (MgSiAl)N	MgO, (MgSiAl)N
RE 処理	球	0.5~1.0	RES	(CeLaNd)O _x N _y
Ca 処理	球	0.2~0.5	CaS or (AlMgSi)N	MgO·Al ₂ O ₃
純Fe-C 合金	凝集	0.2~0.5	FeCl _x	(MgAlSi)O
純Fe-C-RE 合金	球	0.5~1.0	RES	
純Fe-C-Si 合金	球	0.1~0.2	SiO ₂	

※ S<0.003mass%

※※ S>0.004~0.07mass%

一般的な球状化処理では Fe-Si-Mg 合金や Fe-Si-Mg-Ca-RE 合金を用いている。極低 S の溶湯を除くと、黒鉛の核物質は Mg や RE の硫化物であることが推定される。このことは、これまでは黒鉛の球状化を有害元素とされてきた S は、黒鉛核生成元素として微量(0.01%程度)ながら必要な元素であることが明らかとなっている。

1. 3. 3 球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化

鑄鉄は鉄(Fe)、炭素(C)及びけい素(Si)を主成分とした Fe-C-Si 合金であり、炭素を 2%以上含有するものが鑄鉄といわれている。鑄鉄と鋼の違いは素材の中に含まれている炭素の量が違うのみである。鋼の炭素はオーステナイト(γ 鉄)の最高固溶炭素量(2.11%)まで含まれている。この炭素はほとんど全てセメンタイト、パーライトを始めとする炭化物の形態で鋼の組織に存在する。鑄鉄の黒鉛の晶出と組織形態を把握するには、Fe-C 系平衡状態図を用いて理解し易い。Fig.1-6 に示すのは Fe-C 系平衡状態図である²⁸⁾。この系の状態図では黒鉛とセメンタイト(Fe_3C)が炭素に富む相として現れるので、Fe-C 系状態図では Fe-黒鉛系(安定系)と Fe-セメンタイト系(準安定系)とそれぞれ点線と実線で表している。鑄鉄は炭素含有量が 2%を超えて、このように比較的多くの炭素は大部分黒鉛として、残りの一部分がパーライト等の炭化物として存在する。Fig.1-6 に示すように、準安定系と安定系は凝固過程でいろいろな相違点がある。例えば、凝固過程で、その共晶組成(C_E)、共晶温度(安定系共晶温度 T_{EG} と準安定系共晶温度 T_{EC})、オーステナイトへの炭素の最大固溶度も僅かではあるが異な

る。これと同様に，共析点温度も，その C 含有量も異なる。安定系と準安定系の共晶温度はそれぞれ 1154°C (T_{EG})と 1148°C (T_{EC})であり，その組成は 4.26 と 4.30 である。この温度差は極めて少なく，共晶凝固時の僅かの過冷で安定系から準安定系に移行する。準安定系に沿って凝固したら，黒鉛晶出の代わりにセメンタイトが晶出する。セメンタイトは硬く，脆く，加工性に劣り，しかも機械的性質を大幅に低下させる。そこで鑄鉄に含有される炭素の大部分を黒鉛化させることが大切になる。黒鉛化を促進させるのは凝固とその後の冷却過程で両方必要になる。黒鉛化のために，鑄鉄の主要合金元素として不可欠なものに Si があり，通常は 2-3%含有されている。そこで鑄鉄は Fe-C-Si の 3 元系状態図を把握することが必要になる。しかし，その 3 元系状態図を正確に読むのは非常に難しいので便利のため例えば 2.4%Si を含有した Fe-C-2.4%Si 系断面状態図 (Fig.1-7) が用いられることが多い²⁸⁾。

Si など合金元素の黒鉛化能力を定量的に表すため，鑄鉄の場合には炭素当量 (Carbon Equivalent, CE) という表現法が用いられる。そこには通常 Si と P が考慮されており，CE 値は次式で示される。

$$\text{CE}\% = \text{C}\% + (\text{Si}\% + \text{P}\%)/3 \quad 1-4$$

鑄鉄の Si は 1/3 だけ炭素の役割を果たし，炭素量が増加したのと同じ働きをする。Si 含有量が高くなれば，C の活量が増加して，黒鉛化を促進させる。また，炭素が溶湯への溶解度は減って黒鉛の晶出量は減少する。

Siは黒鉛共晶温度とセメンタイト共晶温度の差を広げる代表的な合金元素の一つである。Fig.1-9にSi量と共晶温度の関係を示す。Siの添加により、黒鉛共晶温度 T_{EG} を上昇させ、 T_{EC} を低下させる。それで、 $T_{EG}-T_{EC}=\Delta T_E$ の間隔を広げ、黒鉛凝固の助長によりセメンタイト晶出の低減に作用する²⁹⁾³⁰⁾。Siの添加によってこれら二つの温度差 ΔT_E を広げて、黒鉛組織が得られやすくなる。Fig.1-6に示すように、730℃付近の0.7%Cに共析変態がある。Si量が多い試料では、この温度で黒鉛化が起こり、パーライトは消失して、黒鉛化し、フェライト(α -Fe)が生成する。従って、Siは鑄鉄の凝固とその後の固相変態で黒鉛化を促進させる不可欠な合金元素とされている。

Fe-C-Si系の3元状態図の安定系の等Si断面をFig.1-8に示す。これより、Siの添加につれ安定系共晶凝固温度 T_{EG} は上昇し、共晶炭素量(C_E)は減少することが分かる。一方で、オーステナイト中の炭素の最大固溶度も減少する。平衡凝固時の黒鉛生成量は (C_E-C_γ) であり、黒鉛生成量はSiにより減少する。したがって、Siは黒鉛化に作用し、黒鉛生成量を減少させる。

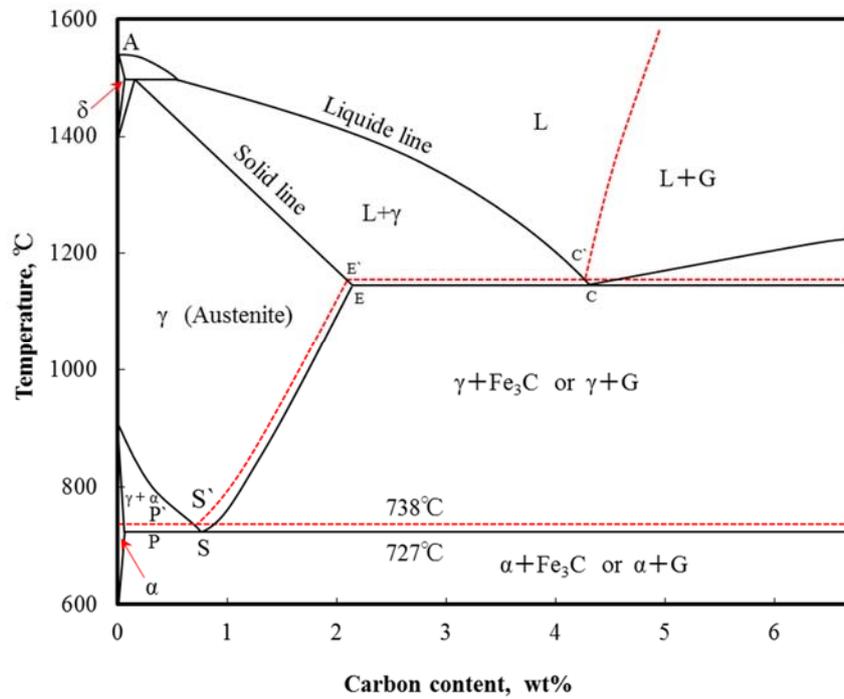


Fig.1-6 Fe-C equilibrium phase diagram. ²⁸⁾

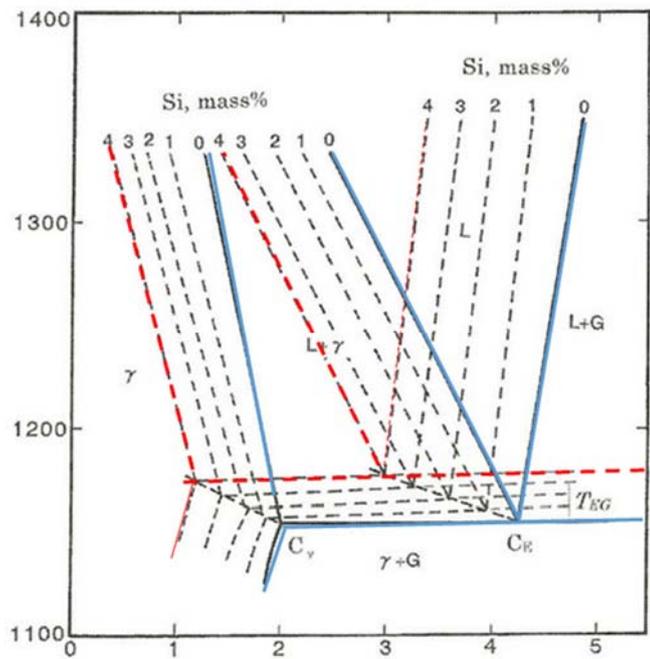


Fig.1-7 Effect of silicon on stable system Fe-C equilibrium diagram. ²⁸⁾

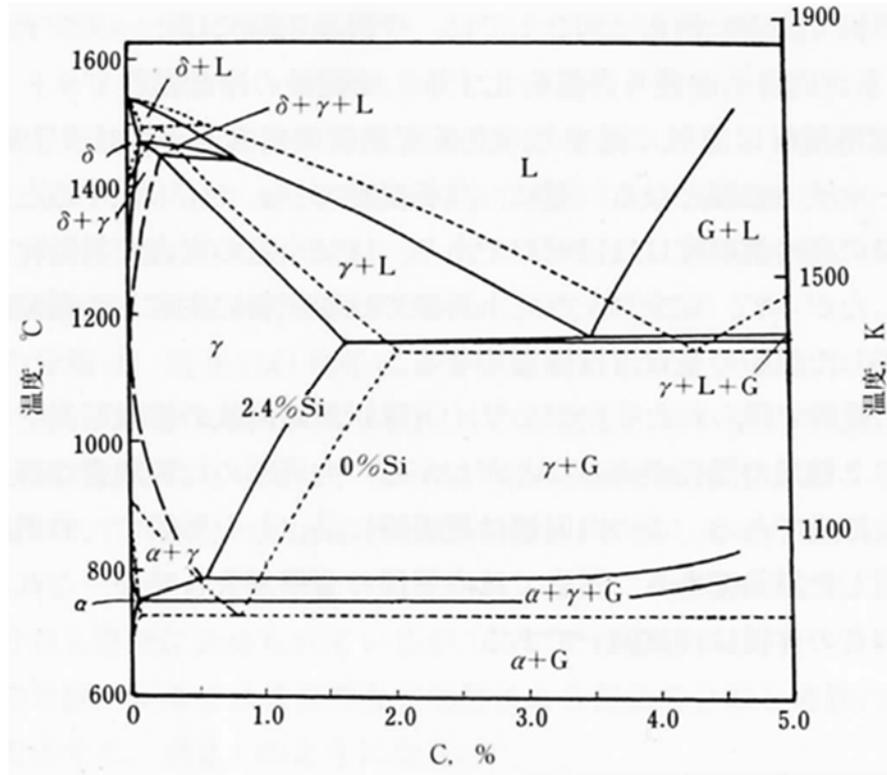


Fig.1-8 Pseudobinary sectional phase diagram of Fe-C2.4%Si²⁸⁾.

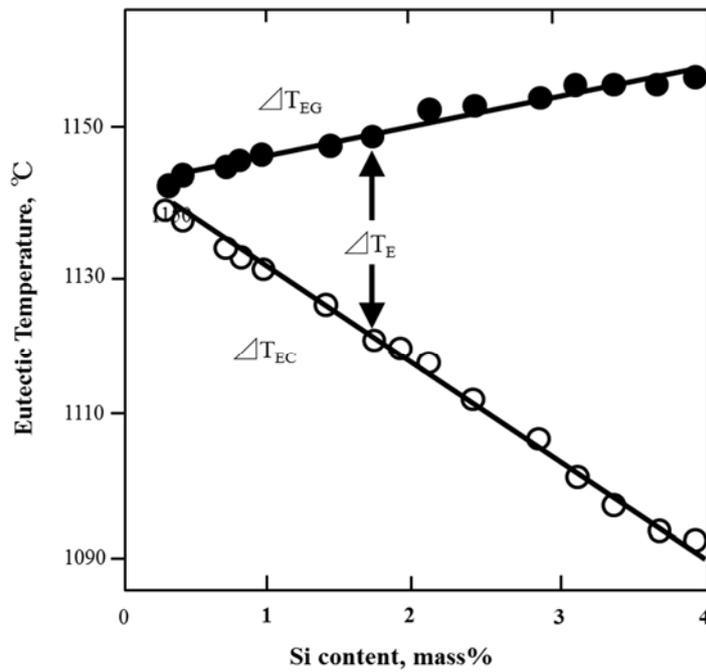


Fig.1-9 Relationship between silicon content and graphite eutectic temperature³⁰⁾.

1. 3. 4 薄肉球状黒鉛鑄鉄に関する従来の研究

1.3.4.1 黒鉛化の影響因子

自動車関連産業では世界の全エネルギーの約 4 分の 1 が消費されている。その中で運転時に消費されるエネルギーは膨大であるため、これを低減することは社会的に要請されている。そこで、自動車部品においては、メーカーの「製品寸法・形状の制約」と「剛性」を満足させた状態での軽量化が求められている。一般的に車両重量が 1%軽量化されると燃費は 1%向上すると言われている。

球状黒鉛鑄鉄の薄肉化にして、冷却速度が速いため、黒鉛粒径に与える Si 量の影響は小さい。C 量と Si 量の増加につれて黒鉛粒数は急激に増加するが、高 Si 側では黒鉛粒数の増加量は著しく、特に C 量が多い場合この傾向が強くなる。同一の C 量の場合、冷却速度が大きい場合 Si 量の増加による黒鉛粒数の増加量は大きく、すなわち、冷却速度の大きいとき黒鉛粒数は Si 量に対して敏感である。

冷却速度の大きい試料ほど、黒鉛粒数はわずかな CE 値にも大きく影響されることがわかる。

通常 of 凝固では、例えば薄肉鑄物や冷やし金を当てるなど冷却速度が大きくと、共晶凝固時の過冷 ΔT (または凝固速度 R) が増大し、共晶凝固温度が T_{EC} 以下に達するとチル化するのはこのためである。Fig.1-10 は黒鉛/セメントイト遷移に及ぼす凝固速度の影響をまとめて示す²⁸⁾。これより、凝固速度の増加は凝固温度の過冷をもたらし、例えば、凝固速度が $10\text{-}3\text{mm/s}=3.6\text{mm/h}$ 以上では共晶凝固はセメントイト凝固

温度以下になり，セメンタイト凝固することが分かる．この遷移点 ($\Delta T_{G/C}$) は合金元素や接種などで変化する．

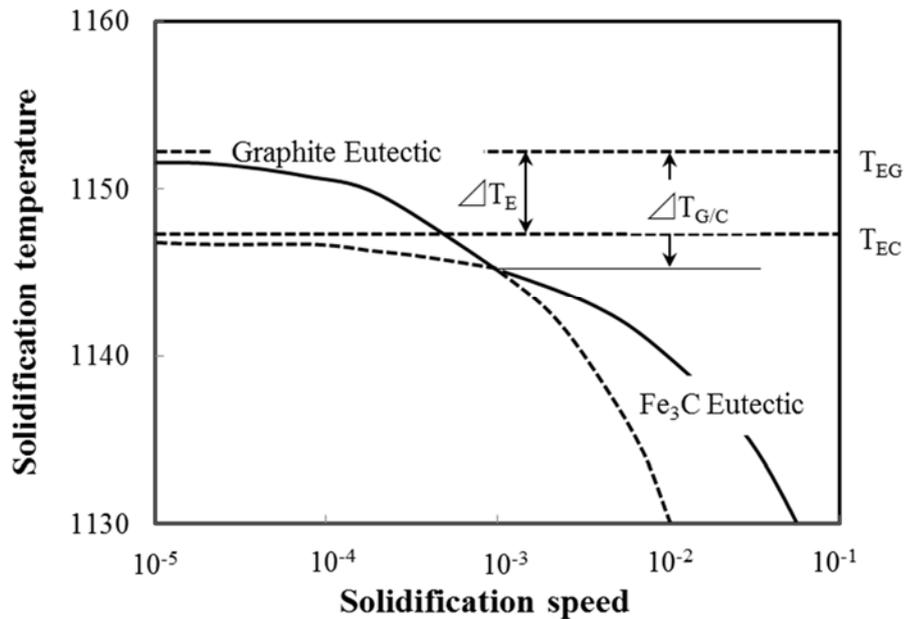


Fig.1-10 Effect of solidification speed on transfer of graphite and cementite in cast iron. ²⁸⁾

堀江らは肉厚 3, 6, 9mm の階段状薄肉球状黒鉛鑄鉄試験片を鑄造し，組成(C, Si 量)と黒鉛粒数の関係，黒鉛粒数とチル組織の晶出の関係を報告している⁸⁾．その結果，チル組織の晶出は試料中の黒鉛粒数に大きく依存し，チル組織が晶出する臨界黒鉛粒数は，(1-5)式のように冷却速度の 2 次式で表されることを明らかとしている．

$$N = 0.58R^2 + 19.07R + 1.01 \quad 1-5$$

N : チル臨界粒数 (個/mm²)

R : 冷却速度 (K/s)

五十嵐らは、肉厚 2mm 試験片の黒鉛粒数の変化に対する元湯の硫黄量の影響を報告している¹¹⁾。Mg 添加量に伴って黒鉛粒数は増加し、チル組織の晶出が低減されることを示し、最適な S 量が存在することを確認している。また、黒鉛粒数 S 量の関係を(1-6)式で示した。

$$S(\text{mass}\%) = 1.15 \times 10^{-5} \cdot N_A \cdot D_f^2 \quad 1-6$$

N_A : 黒鉛粒数 (個/mm²)

D_f : MgS 核の直径 (μm)

極低硫黄濃度の溶湯では黒鉛粒数は少なく、いずれの Mg 添加量においても完全なチル組織であった。S 量が多くなるとともに、粒数は増大し、最大粒数で最小チルが得られた。さらなる S 量の増加は粒数を減少し、チル生成を助長する³⁴⁾。

菅野らは炭素含有量と晶出黒鉛量の関係について報告している³⁰⁾。冷却曲線の凝固点効果から求めた液相線炭素当量 ($CE_L = C\% + 0.23Si\%$) から求められる共晶組成を基準として、炭素量と晶出黒鉛量の関係を明らかにしている。鑄鉄の組成が亜共晶から過共晶に変化している場合、晶出黒鉛量は共晶組成で最大値になって、過共晶になると逆に減少する。

堀江らは 3mm 薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数は、炭素当量の増加により、ほぼ直線的に増加する傾向を明らかにした⁸⁾。

Fe-C 合金に対して、Mn は炭素の溶解度を増加し、一方、Al は炭素の溶解度を減少させる。Mn を添加した試料では、溶湯中で△関数で現れる 0.027Mn% 相当の炭素当量が低下し、それによって、黒鉛の晶出量が少なくなり、黒鉛粒数が減少

する． Al を添加した試料では， 0.22Al%相当の炭素当量が増加し，それによって黒鉛粒数が増加するものと考えられる¹⁴⁾． Al 添加は高温溶解，長時間保持によってチル化しやすくなった溶湯を黒鉛化凝固させる上で非常に効果的である． Ca 添加によるチル抑制効果は短時間保持溶湯の方が大きい． Ca 添加も Al には及ばないが，チル抑制効果を発揮することが確認された． Al が強い脱窒脱酸作用を発揮した結果として理解されている³¹⁾．

Al や Ca によるチルの抑制作用は，基本的には同一の原因に基づく現象と見なされる． すなわち鑄鉄に限らず， Fe-C 系合金のもつ黒鉛化，白銹化という二面性の原因が， Fe 原子と C 原子の電子構造の持つ特徴に由来する結合性，そしてこれに関与する第三元素の寄与にあるとする考えによれば，上述した現象の原因は C や Si 等の基本組成元素以外の，それもセメンタイト結合を安定化する N や O の存在量及び存在状態にあると予想されている³¹⁾．

Mg 量の増加に伴って黒鉛化率が低下することが知られている． Mg 量の増加はチル化の防止にとって不利に作用することが確認されている． Mg を含む接種剤はチル化抑制に効果を示すという報告もあり³⁾⁴⁾チル化に対して Mg は両方の性質を有する． Mg が過剰なほど脱硫が十分に行われ，凝固過程で反応するはずの S に対する Mn が，一方で過剰となる． この過剰 Mn もチル化助長に対する一因となる． Mg の過剰添加はチル化を促進させ，黒鉛化を防ぐ³²⁾． 厚さ 2mm 試験片においては溶湯中の酸素量に対する最適な Mg 添加量が存在

する．この添加量を超えると粒数は減少し，チル組織が生成し易くなる¹³⁾．

Fe と C との結合に N が関与する場合，それらの間には元素の周期律的關係から容易に理解される強固な結合が形成され，その結果，セメントイトの形成を助長される．したがって，N や O を鑄鉄溶湯中から極力排除しておくことがチル防止上の一つの基本的な方向として重要である．

薄肉鑄鉄の鑄造において希土類元素 (RE) の添加は極微量で著しく黒鉛粒数を増加させる．黒鉛粒数の増加に対して，RE 添加量の最適範囲が存在し，過剰な RE 添加によってもチル化する³⁴⁾．

Bi は 0.005%~0.01% の極微量の添加量範囲で著しく黒鉛粒数を増加する．さらに添加量を増加すると，Bi による黒鉛の球状化を阻害する作用が現れる³⁵⁾．

黒鉛化は溶解雰囲気にも影響され，真空中における溶解は黒鉛化を促進する．一方，N₂ や O₂ の雰囲気では，チル化を著しく助長する²⁾．また，石川らの研究により，鑄込み温度が高いほど鑄湯温度から共晶終了温度までの平均冷却速度が大きく，チル化しやすくなる³³⁾．

薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化を促進させ，チル晶出を抑制する手段に関する研究を Table 1-4 にまとめて示す．

Table 1-4 Methods of promoting graphitization for thin wall

手段	著者	発表年	結果
冷却速度の抑制	M.Górny	2007	熱伝導率の低い材料で型を製作して、黒鉛化を促進する。
溶湯の黒鉛化能力を増加させ	堀江皓	1984	球状黒鉛鑄鉄の肉厚に対して、チルを抑制できる臨界黒鉛粒数を存在する。
		1985 1987 1993	極微量のREの添加とビスマスの添加とREとビスマスの複合添加で、溶湯の黒鉛化能力を増加させ、黒鉛粒数が臨界黒鉛粒数を越えさせて、チルの晶出を抑制できる。
		2005 2006	溶湯の減圧処理と複合脱酸処理で溶湯の黒鉛化能力を増加させ、黒鉛粒数を増やさせて、チルの晶出を抑制できる。
	永吉英昭	1996	元湯組成が同じの溶湯、球状化剤の添加量の低いほうがチルの晶出を抑制できる。
	五十嵐芳夫	2002	Mg添加量に応じて溶湯の黒鉛化能力を増加させ、黒鉛粒数の増加によるチル低減にとって、最適な元湯のS量が存在する。

1.3.4.2 熱分析方法と溶湯評価

球状黒鉛鑄鉄の凝固とは鑄鉄の溶湯に適当な処理を行い、鑄型の中に注湯後に常温まで冷却して鑄物が形成されるまでの過程を指す。球状黒鉛鑄鉄の凝固過程において最後の鑄放し組織が決定される主な反応は初晶反応と共晶反応である。組織は材料の機械的性質を決定する。これらの初晶反応と共晶反応は凝固過程を記録した冷却曲線から類推することができる。そこでこれらの冷却曲線に現れる初晶反応と共晶反応の特徴温度、時間及び冷却速度を計測することで、凝固後の組織を推測できる可能性がある。薄肉球状黒鉛鑄鉄の鑄造では、冷却速度が非常に速いためにチル組織が晶出しやすい状態となっている。それでチル組織の晶出を抑制する手段が薄肉黒鉛鑄鉄に関する研究の重要な課題になった。堀江らは薄肉黒鉛鑄鉄のチル組織を抑制するために臨界黒鉛粒数が存在していると報告している⁸⁾。この臨界黒鉛粒数は鑄物の肉厚または冷却速度に依存している。鑄物の冷却速度が速ければ速いほどそれに対する臨界黒鉛粒数の量が多い。鑄物の黒鉛粒数はこの臨界粒数を超えるとチルの晶出を抑制することができる。逆になるとチル組織が晶出されてしまう。チル組織は硬くて脆い。そのためチル組織が晶出された鑄物は機械的性質が低下する。これは鑄物の生産過程に望まれないことである。

Le Chatelier は 1887 年に世界ではじめて凝固過程における温度と時間をプロットして冷却曲線を作った科学者とされている³⁶⁾。熱分析にはこの冷却曲線を利用し、凝固過程における主な反応の特徴温度及びその温度に対する時間と冷却速

度が鋳物の性質と相関性を分析してそれらの関係を明らかにすることである。

Esser and Lautenbusch らは 1931 年に冷却曲線に表示される共晶平衡温度が溶湯の過熱度の増加とともに下がる傾向を発見した³⁷⁾。ねずみ鋳鉄の冷却曲線から得られる共晶平衡温度が、シリコン含有量、Mn/S、Ce 及び S の添加量に影響されることを明らかにしている。

平衡状態図により凝固過程における化学反応に対する温度変化と溶湯組成は直接的な関係がある。最初に熱分析方法を利用し、ねずみ鋳鉄の溶湯の CE 値、シリコン及び炭素の含有量が推測されている³⁸⁾³⁹⁾⁴⁰⁾。熱分析方法を利用し、共晶反応の種類、接種効果の程度、黒鉛の形状、ひけ巣の傾向及び溶湯の酸化程度と機械的性質を推測することができる。

Fig.1-11 に典型的な冷却曲線と微分曲線を示す。 T_{Ps} は初晶反応開始の温度である。その値は冷却速度が最初に上昇から下降になる際の温度である。その時、温度－時間の微分曲線から見ると、冷却速度の絶対値は最大値を示したのち減少する。これは初晶反応によって凝固潜熱が放出するためである。 T_{PE} は初晶反応の平衡温度である。初晶反応で放出される凝固潜熱と外部に放出した熱量が同じになって、温度が一時的に一定となる。 T_{PF} は初晶反応が終了、または共晶反応が開始する温度である。その時、時間－温度の微分曲線から見ると、冷却速度が再び最低になる。 T_{EU} は共晶反応の最低温度である。微分曲線から見ると冷却速度は最初に零点になる時の温度である。共晶反応により凝固潜熱が出て行って、冷却速度の絶対値が共晶反応から小さくなる。最初に冷却速度がゼロにな

ってマイナス値からプラス値になる時再輝反応になっている。それで T_{EU} はまた再輝開始温度と呼ばれている。

T_{ER} は共晶反応の最高温度である。微分曲線から見ると冷却速度がプラスの値から再びゼロ点になる時の温度である。この点から冷却速度がマイナスになるためこの温度が共晶反応の最高の温度になる。同時にこの点で再輝反応が終了である。

V_{R-max} は再輝反応の最大冷却速度である。その時凝固潜熱による発熱と周囲への放熱が平衡になって、その後周囲への放熱が凝固潜熱による発熱により大きくなって、温度の下がり方がだんだん小さくなる。

V_{SF} は共晶反応が終了の時の冷却速度である。その時、凝固が終わって、全体が固体になる。

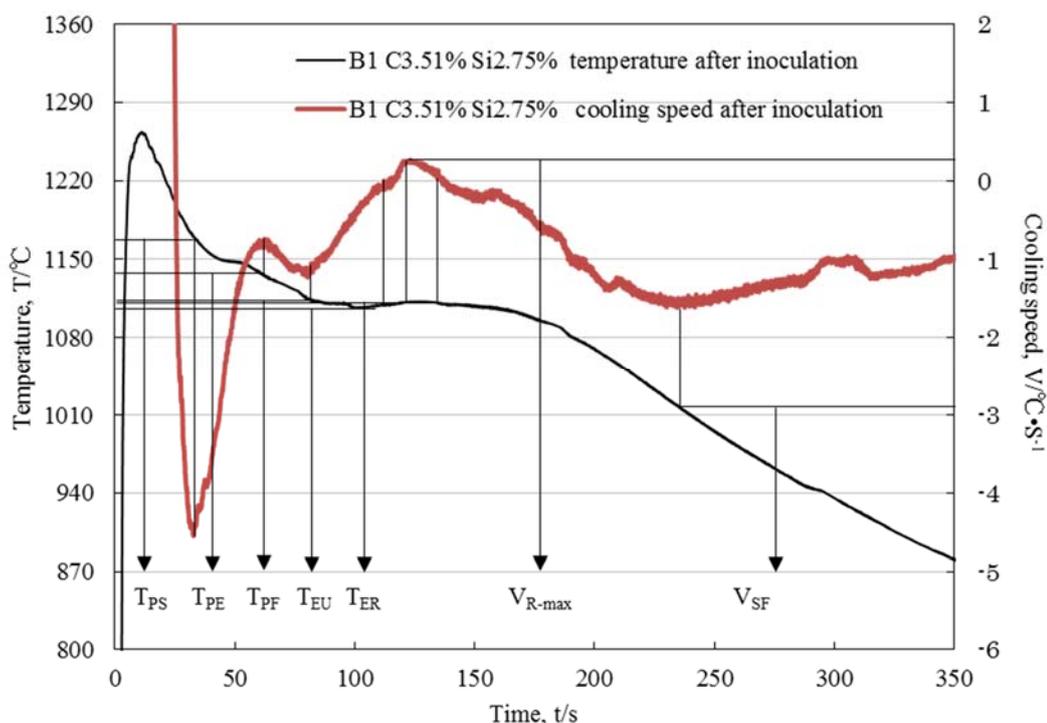


Fig.1-11 Typical cooling curve and first derivative.

1.3.4.3 機械的性質

鋳物は他の金属に比較して脆性的であり，特に薄肉部の靱性が鋳物製品にとって重要である．そのため，薄肉化によって鋳造された鋳物の衝撃特性に着目するとは製品の信頼性を担保するうえで極めて重要であると考えられる，

Fig.1-6 に球状黒鉛鋳鉄のシャルピー衝撃試験における吸収エネルギーと試験温度の関係を示す．図では黒鉛粒数の異なる試験片が比較されており，黒鉛粒数の増加とともに上部棚域の吸収エネルギーは下がるが，延性-脆性遷移温度は低温側に移動することがわかる⁴¹⁾．

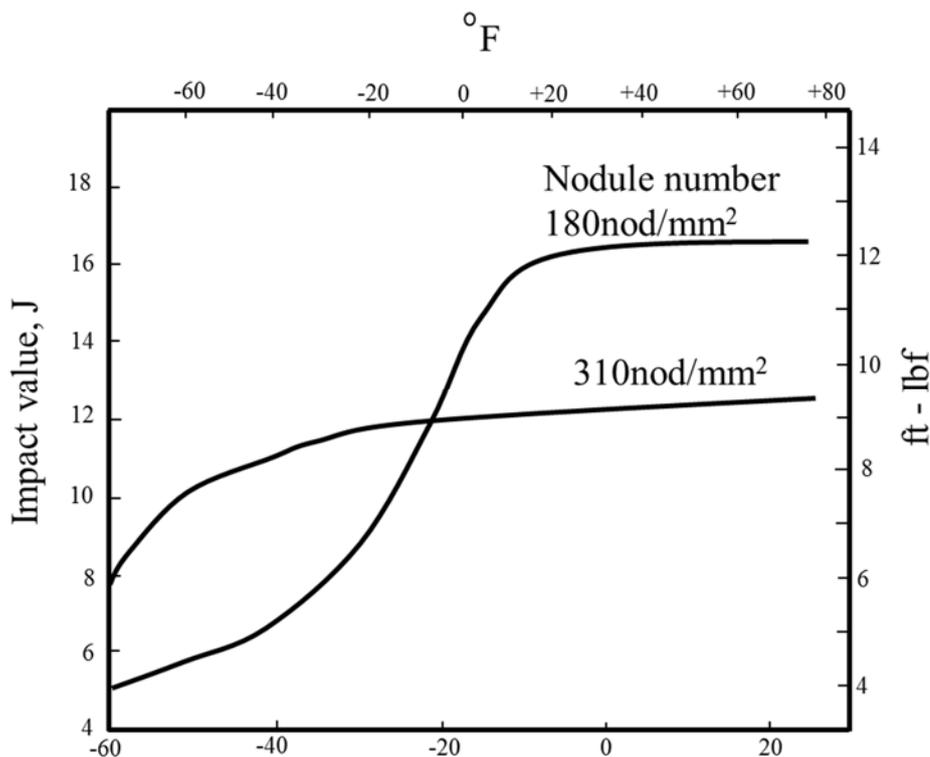


Fig.1-12 Relationship between temperature and absorbed energy⁴¹⁾．

薄肉鋳造された板状試験片の厚さは 2mm 程度となるため，JIS 規格の 10mm×10mm×55mm の試験片を製作することはで

きない． K.Wallin 短い幅を用いて高い靱性を持っている鋼材の衝撃値は標準試験片で得られた値により低いことを報告している⁴²⁾． Fig.1-13 に幅が異なる V ノッチ衝撃試験片の衝撃値を示す． 靱性が下がるにつれて， 短い幅の試験片で得られた衝撃値は標準試験片で得られた値より大きくなる傾向がみられる．

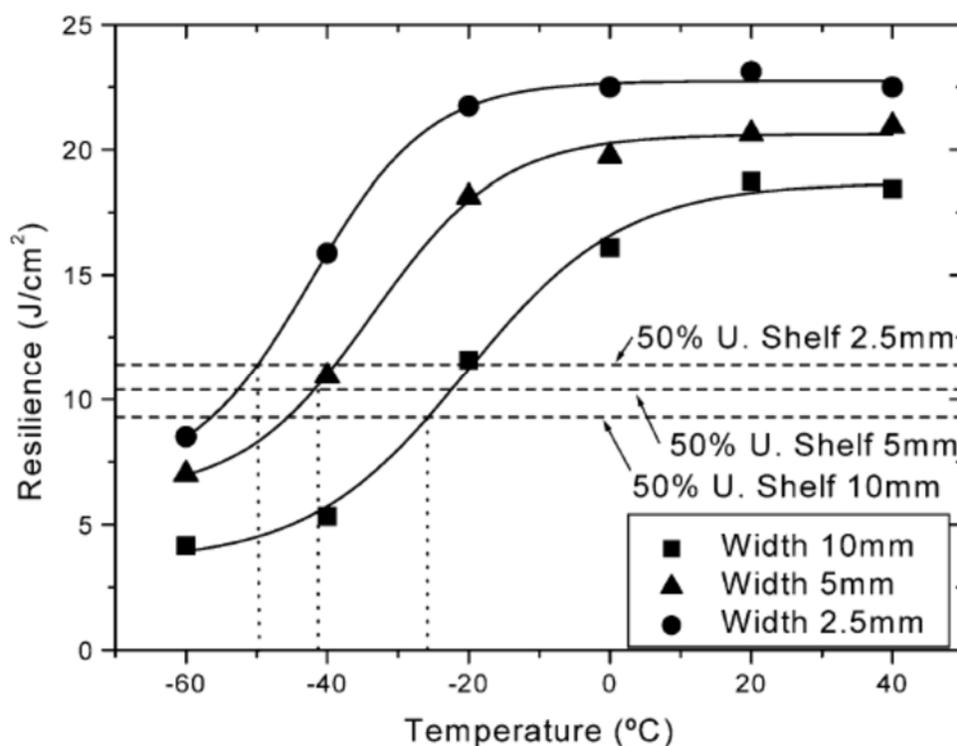


Fig.1-13 Relationship between resilience of V-notch impact specimens with different width and temperature. ⁴¹⁾

通常， 鋳鉄の強度は黒鉛組織と基地組織に影響される． 片状黒鉛鋳鉄の場合， 黒鉛は共晶セル内で板状黒鉛と鉄基地組織が積層した配置となっており， 基地組織の連続性は非常に小さい， そのため， 機械的性質は黒鉛の大きさに大きく影響され， 破壊形態も黒鉛と基地組織の界面が優先的に破壊されるため， 黒鉛晶出量が多いほど強度は低下する． 一方， 球状

黒鉛鑄鉄の黒鉛はそれぞれ孤立しており，鉄基地部分の連続性に非常に大きい．そのため，機械的性質は基地組織の性質の影響が大きく現れる．高強度のパーライト組織が多いときは高強度，軟質のフェライト組織が多いときは，低強度高靱性の機械的性質となる．黒鉛の球状化率が80%以下まで低下し，基地組織の連続性が小さくなると，球状黒鉛鑄鉄の引張特性は著しく低下する．

参考文献

- (1) 井川克也，草川隆次，松本弘，喜多新男，新山英輔：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用，P1，丸善(1992)
- (2) H.Morrogh, J.W.Grant：Foundry Trade J, (1948,7,8)27, (1948,7,15)51
- (3) A.P.Gagnebin, K.D.Millis and N.B.Pilling：The Iron Age, (1949)77
- (4) 山口信勇.鑄物，64(1992)875
- (5) P. David, J. Massone, R. Boeri, J. SikoraISI International, 44 (2004) P1180-1187
- (6) D.M.Stefanescu, L.P.Dix, R.E.Ruxanda, AFS Transactions, 178(2002)1149
- (7) P.David, J.Massone, R.boeri, J.SikoraISI International, 44(2004)1180
- (8) 堀江皓，小綿利憲，阿部喜佐男，千田昭夫：鑄物，57(1985)778
- (9) 小綿利憲，平塚貞人，千葉雅則，鹿毛秀彦，藤島晋平：鑄造工学，84(2012)675

- (10) 堀江皓，楊忠亮，小綿利憲，管井和人，山田享，千田昭夫：鑄物，64（1992）693
- (11) 五十嵐芳夫，中江秀雄：鑄造工学，74(2002)30
- (12) 王麟，桃野正：鑄造工学，77(2005)615
- (13) 王麟，桃野正：鑄造工学，78(2006)357
- (14) 堀江皓，宮手敏男，齊藤実，小綿利憲：鑄造工学，56(1984)491
- (15) H.Nakae, Y.Igarashi, Y.Ono：J.JFS，73(2001)111
- (16) C.Labrecque, M.Gagne：Canadian Metallurgical Quarterly, 37(1998)343
- (17) H.Nakae, T.Kanno：Proc AFC-7, Taiwan (2001)
- (18) I.Minkoff：The Physical Metallurgy of Cast Iron, (1983)72
- (19) S.Okada and Y.Maehashi：Imono, 43(1971)649
- (20) 中江秀雄：鑄造工学連載講座，鑄造工学，82(2010)454.
- (21) D.A. Porter and K.E. Easterling, Van Nostrand Reinhold：Phase Transformations in Metal and Alloys, (1988)44-47
- (22) 五十嵐芳夫，岡田千里：日立金属技報，13(1997)65
- (23) B.E.Sundquist and L.F.Mondlfo：Trans.TMS-ALME, 221(1961)157
- (24) 宋基敬，中江秀雄：鑄造工学，68(1996)148
- (25) 中江秀雄，五十嵐芳夫：鑄造工学，74(2002)197-204
- (26) 中江秀雄，五十嵐芳夫，小野幸則：鑄造工学，73(2001)111
- (27) H.Nakae and Y.Igarashi：Materials Trans, 43(2002)2826
- (28) 中江秀雄：鑄造工学，P19，産業図書(2008)
- (29) W.Oldfield. BCIRA J.10(1962)17

- (30) 菅野利猛，葉椰，森中真行，中江秀雄：鑄造工学
70(1998)465
- (31) 李，金，原，井ノ山，川野：鑄物，55(1983)156
- (32) V.H.Patterson：Foundry Trade J.,26(1973)91
- (33) 石川，馬淵，角田：鑄物，42(1970)605
- (34) 五十嵐芳夫，中江秀雄：鑄造工学，74(2002)30
- (35) 堀江皓，小綿利憲：鑄物，60(1998)173
- (36) H.Le Chaterlier, Z. Phys.Chem. 1(1987)396.
- (37)
- (38) J.G.Humphreys：BCIRAJ, 9(1961)609
- (39) R.W.Heine：AFS Cast Metals RES.J., (1971)49
- (40) R.W.Heine：AFS Trans., 82(1974)462
- (41) C.Labrecque, M.Gagne：Canadian Metallurgical Quarterly,
37(1998)343
- (42) K. Wallin：Int. J. Pressure Vessels Piping, 78 (2001) 463

第 2 章 ミクロ組織に及ぼす組成（炭素とけい素） の影響

2. 1 緒言

一般的に 5mm 以下の肉厚の球状黒鉛鑄鉄が TWDI (Thin Wall Ductile cast Iron) と定義され¹⁾, そのチル化抑制に関して最も有効であるのは冷却速度の低減である. しかし, 製品形状や製作条件によって鑄型の改良には限界があるため, 溶湯性状の改良によるチル化抑制が広く行われている. 組成の最適化によりチル化を抑制する方法では共晶凝固時の晶出黒鉛粒数を増加させることに主眼をおいている.

TWDI は経験的に高い炭素当量(CE 値)で鑄造されることが多く²⁾³⁾⁴⁾, 炭素当量を構成する炭素量とけい素量の含有比率の影響について系統的に調査した報告は少なくない. そこで, 本研究では同一炭素当量の溶湯中で, 炭素量とけい素量の含有比率を変化させたとき, 黒鉛組織と基地組織に及ぼす影響を調査し, 板厚 2mm という極薄肉の球状黒鉛鑄鉄であってもチル化しない最適組成条件を明らかにする.

2. 2 実験方法

供試材の球状黒鉛鑄鉄は銑鉄(4.51%C, 1.32%Si, 0.177%Mn, 0.072%P, 0.02%S)と S25C のスクラップを主原料とし 15kg 容量の高周波誘導炉を用いて溶製した. 1550℃まで加熱した球状化処理前の溶湯を CE メータで計測し, Table 2-1 に示す組成になるように Fe-Si 合金(70.5%Si)と加炭剤(99.9%C)を添加した. 炭素とけい素の量は Table 2-2 に示す組合せで変化さ

せた．グループ A ではけい素量を 2.4mass%一定として炭素量を 3.2～4.2mass%の範囲で変化させ，グループ B では炭素量を 3.6mass%一定としてけい素量を 1.2～4.2mass%の範囲で変化させた．成分調整後の溶湯を取鍋中で Fe-Si 系合金 (70.5%Si, 1.89%Ca, 1.02%Ba, 1.05%Al) による後期接種 (0.5mass%添加) と Fe-Si-Mg 系合金 (45.2%Si, 6.02%Mg, 0.86%Al) によるサンドイッチ法 (1.5mass%添加) で球状化処理を行った．Fig.2-1 に示す平行部厚さ 2 mm の Y ブロック形状の試験片を CO₂ 砂型に鑄造した．注湯温度は 1345～1365℃である．

試験片平行部の上下左右の中心から試料 (15mm×5mm×2mm) を切り出し，板厚方向断面の中心部を JIS G5502-1995 に従って画像解析装置で黒鉛粒数とパーライト面積率を測定した．

Table2-1 Chemical composition of specimens. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Mg
3.2~4.2	1.2~4.2	0.2	0.06	0.015	0.015

Table 2-2 Carbon equivalent and chemical composition of specimens.

		(mass%)					
Carbon equivalent		4.0	4.2	4.3	4.5	4.8	5.0
Group A	C	3.6					
	Si	1.2	1.8	2.1	2.7	3.6	4.2
Group B	C	3.2	3.4	3.5	3.7	4.0	4.2
	Si	2.4					

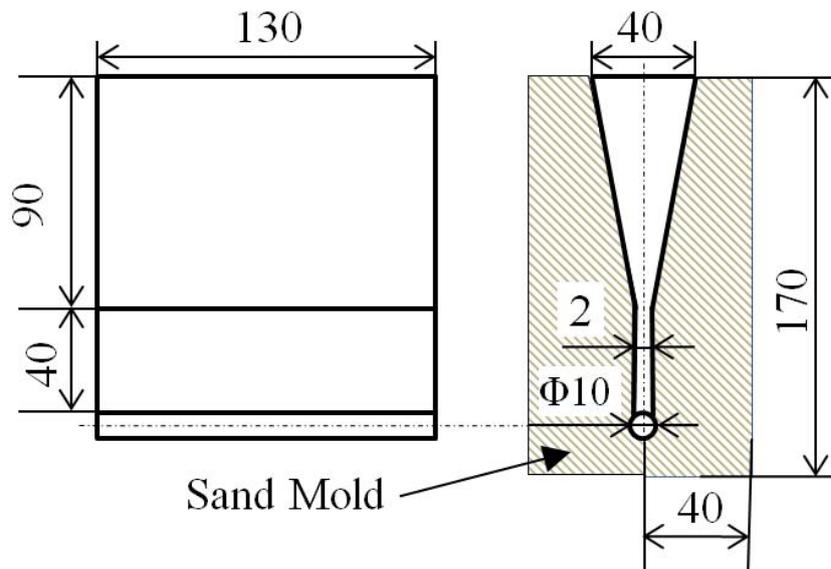


Fig.2-1 Dimension of Y-block with 2mm thickness and sand mold.

2. 3 実験結果および考察

Fig.2-2 に光学顕微鏡組織に及ぼす炭素当量（CE 値）と化学組成の関係を示す．けい素量を 2.4mass% で一定とした場合（グループ A）のチル化が発生しない炭素量の下限值は 3.4mass% であった．また，炭素量が 3.2mass% の組織はパーライトとチル組織が混在していた．一方，炭素量を 3.6mass% で一定としたとき（グループ B）の場合にはけい素量が 1.8mass% で，発生した組織は全チル組織となっていた．

CE 値 4.2 の条件のグループ A および B の炭素量とけい素量を比較すると，グループ A の炭素量は 3.4mass% であるのに対してグループ B は 3.6mass% と高い．また，けい素量はグループ A が 2.4mass% であるのに対しグループ B は 1.8mass% と低い．このことから同一 CE 値であってもけい素量が高い方が，チル化が発生しにくい傾向となった．これは一般の球状黒鉛鑄鉄と同じ傾向である．

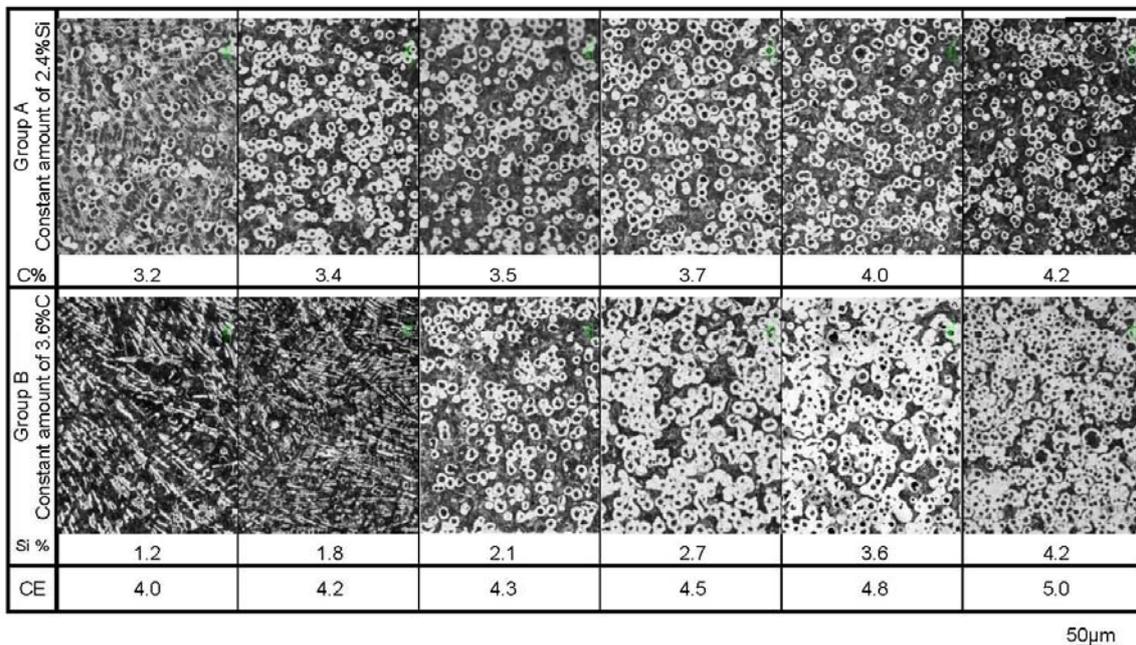


Fig.2-2 Influence of carbon equivalent and chemical composition on microstructure.

チル化の有無にかかわらず全ての条件で球状黒鉛の晶出が確認された。Fig.2-3 に黒鉛粒数に及ぼす CE 値の影響を示す。けい素量を 2.4mass%一定としたグループ A の黒鉛粒数は、炭素量が 3.4mass%(CE 値が 4.2)まで増加する傾向を示すが、3.7mass% (CE 値が 4.5) 以上では炭素量 (CE 値) が増加しても、黒鉛粒数は 1,700~2,400 個/mm² の範囲でばらついていった。一方、炭素量を 3.6mass%一定としたグループ B では、けい素量 (CE 値) の増加に伴い黒鉛粒数が増大する傾向となり、その最大値は 3,000 個/mm² 以上となった。

チル化していない試料の基地組織はブルズアイ組織となっていた。Fig.2-4 に CE 値と基地組織中のパーライト面積率の関係を示す。グループ A の炭素量が 3.2~3.7mass% (CE 値が 4.0~4.5) の範囲では、炭素量 (CE 値) の増加に伴ってパーライト率が減少し、それ以上で増加する傾向となった。パー

ライト率は晶出黒鉛粒数に影響されることが知られている。黒鉛粒数の増加は黒鉛の周囲に析出するフェライト量を増大させ、その結果パーライト量を減少させる。菅野らは炭素含有量と晶出黒鉛量の関係について報告している⁵⁾。冷却曲線の凝固点効果からみた液相線炭素当量 ($CE_L = C\% + 0.23Si\%$) から求められる共晶組成を基準として炭素量と晶出黒鉛量の関係を明らかにしている。亜共晶組成では 1%の炭素量増加に対して黒鉛量は 1.02%ずつ増加していき共晶組成で極大となり、過共晶組成になると 0.023%ずつ減少するとしている。Fig.2-4 でパーライト量が極小となった炭素量 3.7mass%のときの CE_L は 4.25 で共晶組成となる。そのため、黒鉛粒数が極大になりパーライト量が最小となったと考えられる。この傾向は Fig.2-3 の CE 値と黒鉛粒数の関係とも一致する。

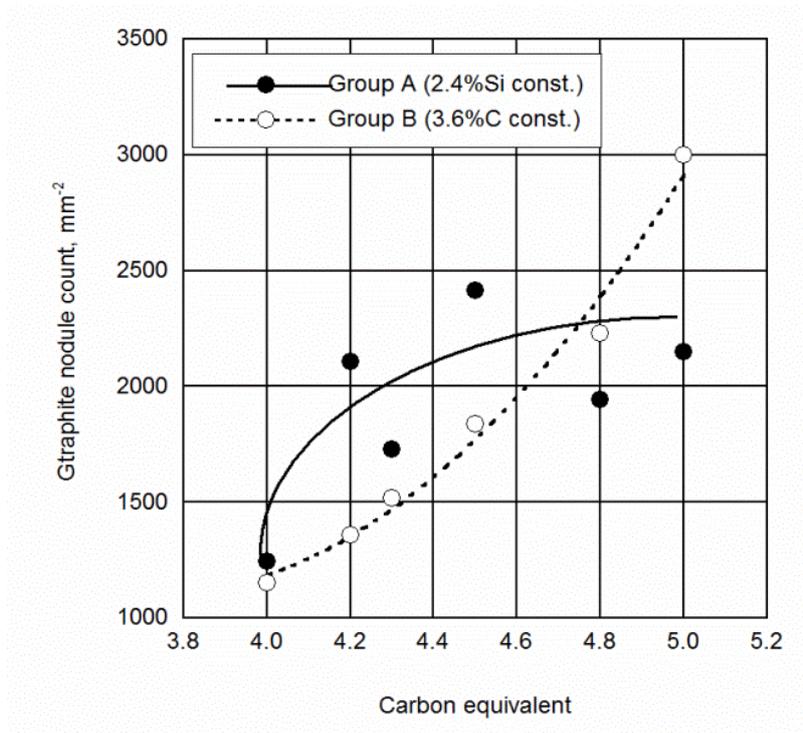


Fig.2-3 Effect of carbon equivalent on graphite nodule count.

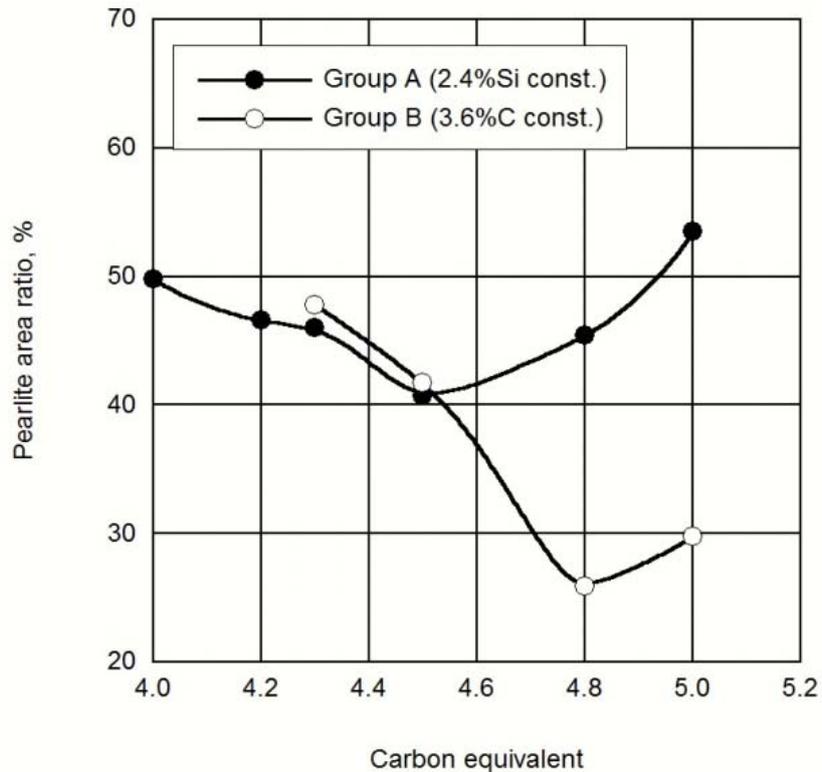


Fig.2-4 Effect of carbon equivalent on pearlite area ratio.

一方，グループ B ではけい素量(CE 値)の増加に伴ってパーライト面積率が 48%から 26%に減少し，組織全体がフェライト化する傾向となった．これらの傾向はけい素量が 2.7mass% (CE 値が 4.5) 以上で顕著となった．一般にけい素は連続冷却曲線のフェライトノーズを短時間側に移動させる．そのため，基地組織中のけい素量の増加によりフェライト量が増大したと考えられる．また，けい素量が 1.8mass%(CE 値が 4.2 以下)のとき基地組織の全面がチル組織とパーライトの混合組織となり，パーライト面積率は 45%から 56%の範囲となった．

Fig.2-5 に CE 値とビッカース硬さの関係を示す．グループ A では炭素量が 3.2mass%(CE が 4.0)以下でチル化して硬さが 300～500 HV となった．一方，グループ B はけい素量が 1.8mass%(CE 値が 4.2)以下でチル化して 500 HV 以上であった．グループ B では全チルであったのに対して，グループ A ではパーライトとチルの混合組織であるために硬さが低くなったと考えられる．CE 値が 4.2 以上でのチル化していない試験片の硬さは 250～350 HV で CE 値の増加による大きな硬さの変化は認められなかった．また，グループ A の硬さがグループ B より大きくなった．これは組織内のパーライト量に起因すると考えられる．

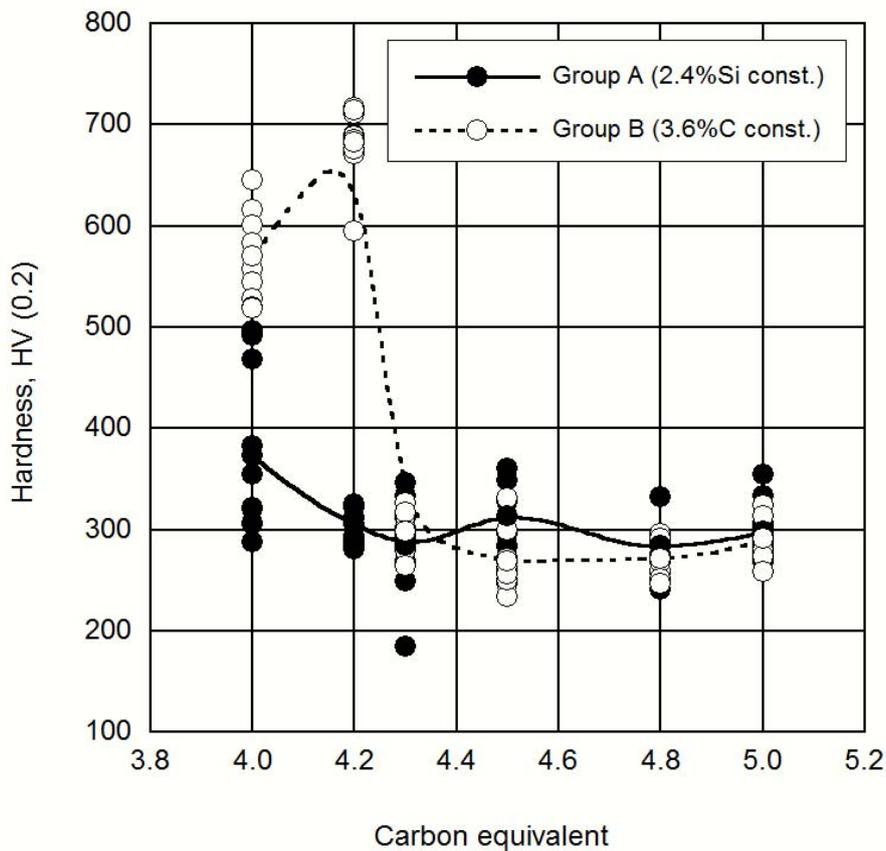


Fig.2-5 Effect of carbon equivalent on vikers hardness.

Fig.2-6 にチル化に及ぼす炭素量とけい素量および炭素当量の影響を示す。チル化しない組成の条件は、けい素量が 2.4mass%(グループ A)では 3.4mass%以上の炭素量、炭素量が 3.6mass%(グループ B)では 2.1mass%以上のけい素量の組み合わせであった。また、CE 値が 4.2 で同一であっても、けい素量が低い試料でチル化が発生した。CE 値が 4.3 以上の過共晶組成では初晶黒鉛が γ 相の核となるために黒鉛共晶凝固を安定にすると考えられる。

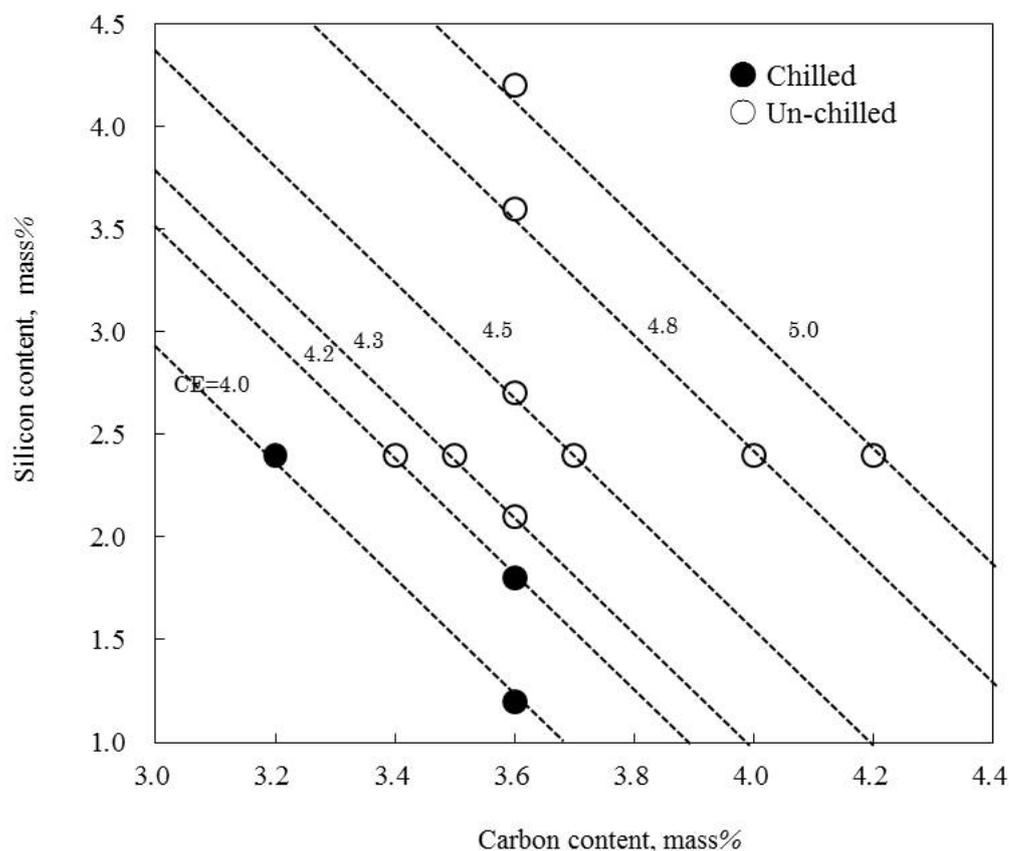


Fig.2-6 Effect of CE value and chemical composition on chilling.

菅野らが示すように、一般に片状黒鉛鑄鉄の共晶温度について、鑄鉄中のけい素量の増加は黒鉛共晶温度(T_{EG})を上昇さ

せ、セメンタイト共晶温度(T_{EC})を低下させることをあらためて指摘している。そして共晶温度範囲は $\Delta T_E = T_{EG} - T_{EC}$ で表され、この値が大きくなるほどチル化が起こりにくいと報告している⁶⁾⁷⁾。また、けい素量の増加に伴い ΔT_E は大きくなるが、炭素量がある一定量以上になると ΔT_E は一定の値となり共晶温度の変化がなくなるとしている。このことから、亜共晶または共晶組成に近いCE値が4.2のとき、同一CE値であってもけい素を多く含有するグループA(2.4mass% Si)では ΔT_E が大きくなるためにチル化しなかったと考えられる。

炭素およびけい素量と黒鉛粒数の関係を Fig.2-7 に示す。炭素量が3.4mass%以上であるとき炭素量を増加させてもある範囲でばらついているのに対して、けい素量が1.2%から4.2%に増加すると黒鉛粒数は3倍近く増加した。前述のとおりけい素には黒鉛共晶温度を上昇させる効果がある。黒鉛の晶出温度が高くなると、共晶凝固までの黒鉛が晶出する温度範囲が増加し、晶出黒鉛の核発生頻度を高くすると考えられる。また、共晶温度の上昇は黒鉛の成長速度を増大して黒鉛粒を粗大化する可能性があるが、薄肉鑄造における冷却速度は非常に速いために黒鉛粒が粗大化する前に凝固が完了すると考えられる。また、けい素量の増加は炭素の溶解度を低下させ黒鉛の晶出を促進すると報告されている⁸⁾。したがって、けい素量の増加によって黒鉛粒数が増大したと考えられる。

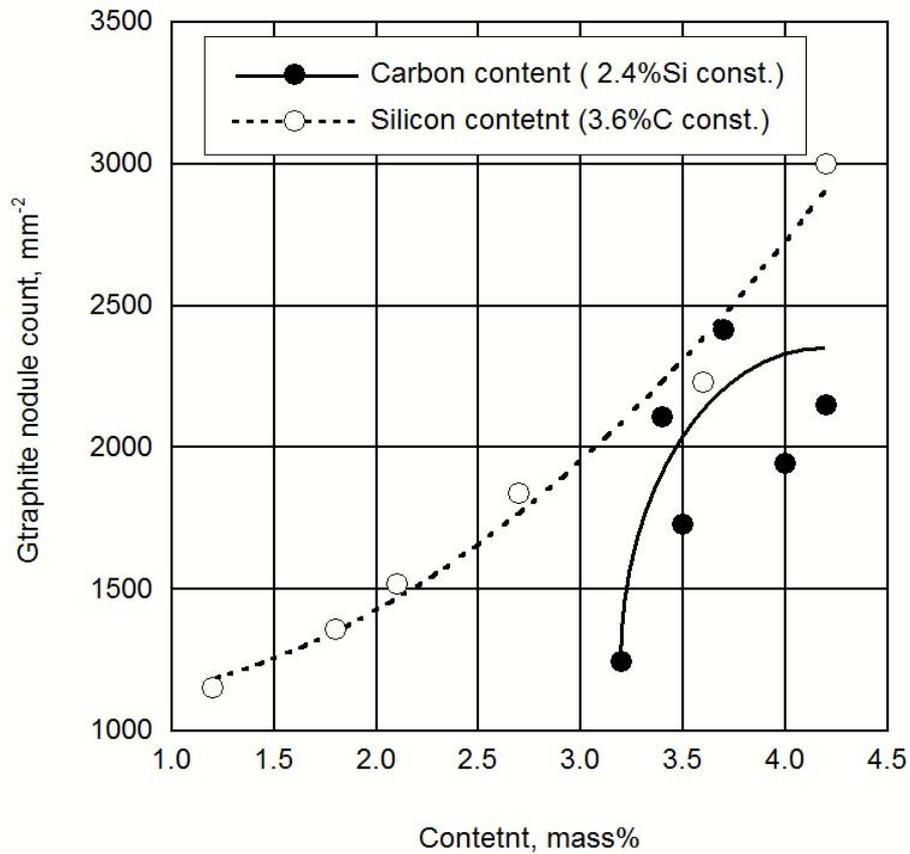


Fig.2-7 Effect of carbon and silicon contents on graphite nodule count.

けい素量が 2.4 mass% (グループ A) のとき，炭素量が 3.7mass% で黒鉛粒数が最大になった．この時の組成は Fig.2-4 でも述べた共晶組成にあると考えられ，その時の晶出黒鉛粒数は最大になる可能性がある．組成と黒鉛粒数について菅野らは実験的に明らかにしており，亜共晶組成では炭素量の増加に伴い過冷反転温度が上昇し共晶凝固時の核生成能力が向上して黒鉛粒数を増加させ，過共晶組成では過冷度を低下させるため黒鉛粒数は低下傾向になると報告している⁵⁾．このことから，炭素量が 3.7mass% のときに黒鉛粒数の極大値を示す傾向になったと考えられる．

堀江らは共晶凝固付近の冷却速度と晶出黒鉛粒数を用いてチル化しない条件を報告している⁹⁾。チル臨界冷却速度 R とチル臨界黒鉛粒数 (N)の間には(2-1)式の関係があり、この式から求められる黒鉛粒数以上の黒鉛粒が存在していればチル化しないとしている。本実験における共晶温度より 100°C 高い温度から共晶凝固開始までの冷却速度は $34^{\circ}\text{C}/\text{s}$ であった。この値から求められるチル臨界黒鉛粒数は $1,340$ 個/ mm^2 となる。過共晶組成でチル化しなかった試料の黒鉛粒数はこの値以上となっていた。このことから堀江らのチル臨界黒鉛粒数に関する(2-1)式が肉厚 2mm の鋳鉄にも適用可能であると考えられる。

$$N = 0.58R^2 + 19.07R + 1.01 \quad (2-1)$$

N :チル臨界粒数(個/ mm^2)

R :冷却速度(K/s)

したがって、厚さ 2mm の TWDI をチル化させずに鋳造するためには過共晶組成の CE 値として、より多くの黒鉛を晶出させる必要がある。また、薄肉部の強度を持たせるためパーライト面積率を上昇したい場合は炭素の添加によって CE 値を調整し、延性や加工性を向上させるためにフェライト組織を多く出したい場合はけい素の添加による CE 値の調整が有効である。

2. 4 結論

厚さ 2mm のチル無し薄肉球状黒鉛鑄鉄を製造する化学組成の条件に付いて，チル化傾向とマイクロ組織に及ぼす炭素当量および炭素量とけい素量の影響を調査し以下の結果が得られた．

- (1) 3.6mass%C の場合，けい素量を 2.4mass%以上とすることでチル化を抑止できる．
- (2) 3.6mass%C の場合，けい素量の増加は晶出黒鉛粒数を増加する．
- (3) 3.6mass%C の場合，けい素量の増加はフェライト面積率を増加する．
- (4) 過共晶組成では炭素量が増加しても黒鉛粒数は 1,700～2,400 個/mm² の範囲でばらつく．
- (5) 2.4mass%Si の場合，炭素量が 3.7mass%で基地組織中のパーライト量は最小となる

参考文献

- (1) P. DAVID, J. MASSONE, R. BOERI1 and J. SIKORA1 :
ISIJ International, 44(2004)1180
- (2) D. M. Stefanescu, R. E. Ruxanda and L. P. Dix : Int. J.
Cast Metals Res, 16(2003)319
- (3) A. Javal, J. Thomson, M. Sahoo and G. Davis : AFS
Trans., 107(1999)441
- (4) C. Labrecque and M. Gagne : AFS Trans., 108(2000)31

- (5) 坂口知，菅野利猛，姜一求，水木徹，木口昭二：鑄造工
学，76(2004)26
- (6) 菅野利猛，葉椰，森中真行，中江秀雄：鑄造工学，
70(1998)465
- (7) 菅野利猛，森中真行，中江秀雄：鑄造工学，
74(2002)305
- (8) F.Neuman：Recent research on cast iron, Gordon and
Breach, New York, (1998)659
- (9) 堀江皓，宮手敏男，齊藤実，小綿利憲：鑄造工学 56
(1984) 491

第 3 章 ミクロ組織に及ぼす冷却速度の影響

3. 1 緒言

第 2 章では 2mm の板状薄肉球状黒鉛鑄鉄の組織に及ぼす炭素量とけい素量の影響を系統的に整理した。薄肉球状鑄鉄では共晶反応時の冷却速度がチル組織の晶出に影響を及ぼしていることが知られている。2mm 肉厚でチル化が抑制されるならば、ほとんど薄板においてもその効果が発揮できるものと考えられる。しかし、薄肉球状黒鉛鑄鉄の開発のためは、化学組成(炭素, けい素)と冷却速度の両方を含む視点でチル化の抑制条件を検討する必要がある。

本章では肉厚 2mm の板状試験片の端面に三角柱エッジを有する試験片を鑄造し、組織に及ぼす組成と冷却速度の影響を調査する。また、炭素の拡散に影響される冷却速度と黒鉛晶出の関係を整理する。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 溶解実験

供試材は球状黒鉛鑄鉄のリターン剤(3.64% C, 1.84% Si, 0.38% Mn, 0.025% P, 0.005% S), 電解鉄及び S25C のスクラップ(0.23% C, 0.2% Si, 0.016% P, 0.02% S)を主原料とし 15kg 容量の高周波誘導炉を用いて溶製した。1470℃までに加熱して, Fe-70.5%Si 合金と加炭剤を添加して溶湯の化学組成を調節した。溶湯の化学組成は亜共晶組成から過共晶組成の範囲で変させた。グループ A は Table 3-1 に示すようにけい素量を一定として炭素量を変化させている。グループ B は Table 3-2

に示すように炭素量を一定として、けい素量を変化させた。溶湯を 1550℃までに加熱して 5 分間ほど保持した後、900℃に予熱した黒鉛坩堝製の取鍋に出湯した。サンドイッチ法による球状化と接種処理を施した。

Table 3-1 Chemical composition, CE value and pouring temperature of group A.

(mass %)								
	C	Si	Mn	P	S	Mg	CE	Pouring Temp. °C
A1	2.86	3.0	0.2	0.05	0.016	0.019	3.86	1499
A2	2.89	2.9	0.2	0.05	0.014	0.017	3.86	1471
A3	3.39	2.9	0.2	0.04	0.009	0.024	4.36	1447
A4	3.57	2.9	0.2	0.05	0.009	0.019	4.53	1488
A5	3.67	2.9	0.2	0.05	0.012	0.020	4.63	1470

Table 3-2 Chemical composition, CE value and pouring temperature of group B.

(mass %)								
	C	Si	Mn	P	S	Mg	CE	Pouring Temp. °C
B1	3.39	2.46	0.21	0.05	0.007	0.018	4.21	1484
B2	3.21	2.83	0.23	0.05	0.010	0.018	4.15	1470
B3	3.40	3.06	0.20	0.05	0.008	0.015	4.42	1390
B4	3.32	3.31	0.24	0.05	0.010	0.017	4.52	1417
B5	3.42	3.51	0.23	0.04	0.008	0.015	4.59	1413

3. 2. 2 試験片形状と冷却速度の測定

黒鉛球状化処理後の溶湯を Fig.3-1 に示すような CE 値の測定装置で用いられている K 熱電対が配置されたシェル砂型 (CE カップ) で $\phi 60 \times 50$ mm 円柱に鑄造して冷却曲線を求め

た。ただし、このシェル鑄型の内面はテフルなどのコーティングは施されていない。また、Fig.3-2 に示されるような板厚 2 mm の平板試験片に鑄造した。平板の端面は三角錐形状の傾斜断面となっている。冷却速度及び組織観察位置はを Fig.3-3 に示す。冷却速度はサンプリング速度 0.01s でデータロガーを用いて計測した。組織は黒鉛組織 3%ナイトールエッチングなしと基地(組織エッチングあり)で各 5 枚ずつ撮影した。画像解析ソフト(日鉄住友テクノロジー株式会社)を用いて黒鉛粒数とパーライト面積率を求めた。Fig.3-3 に示す。

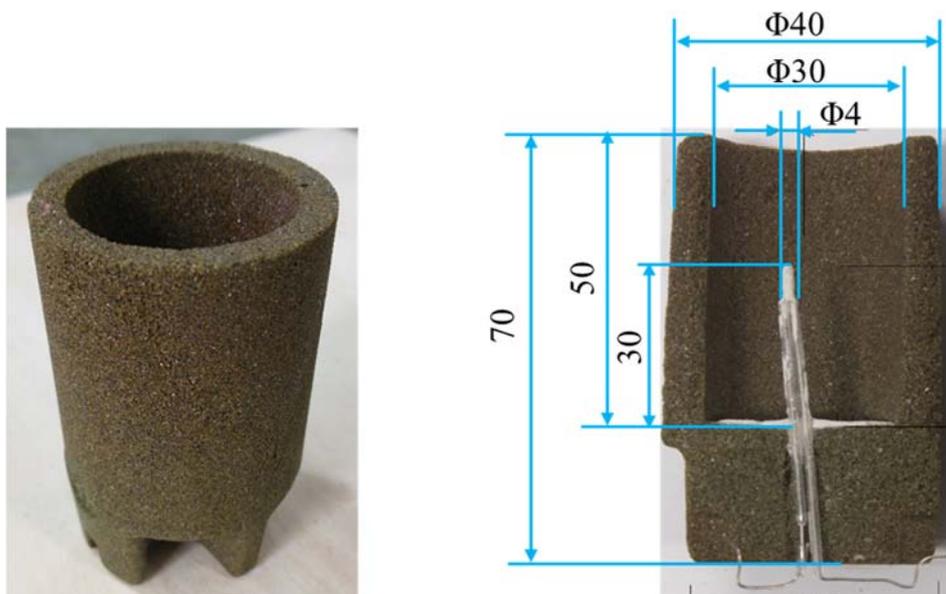


Fig.3-1 Demensions of shell mold for thermal analysis.

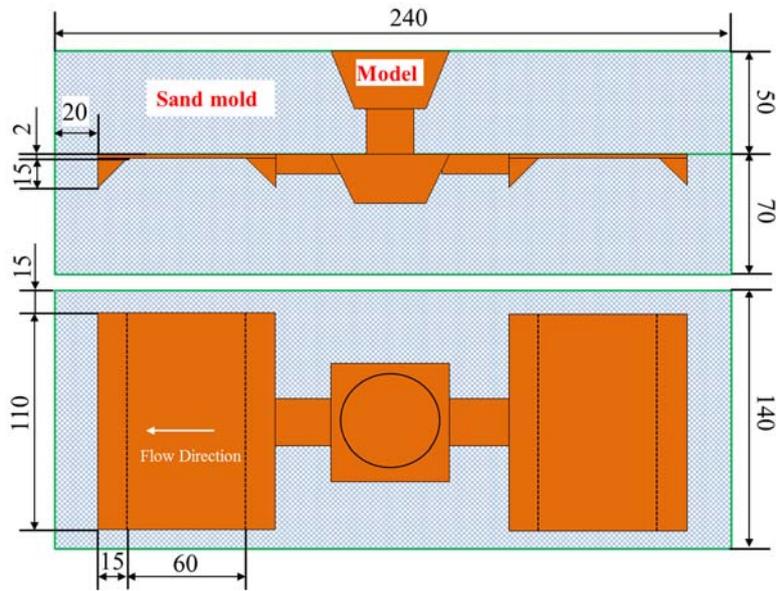
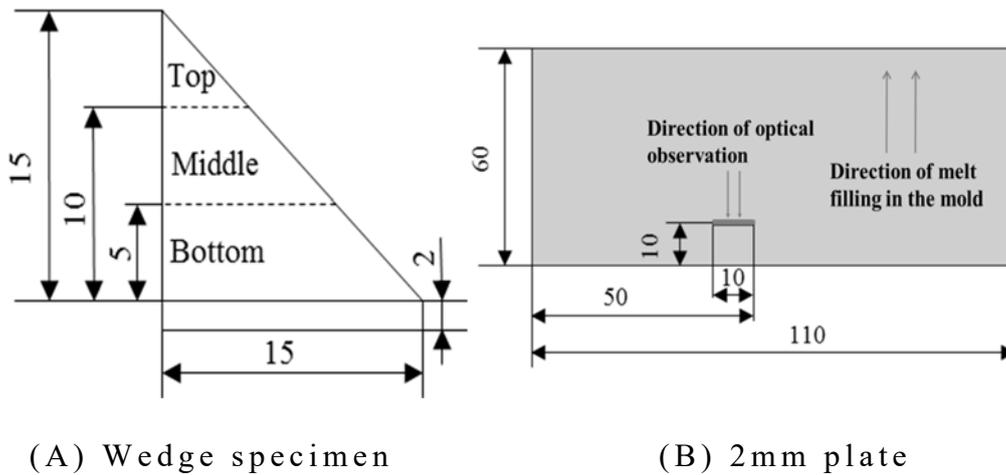


Fig.3-2 Dimensions of sand mold and specimen model.



(A) Wedge specimen

(B) 2mm plate

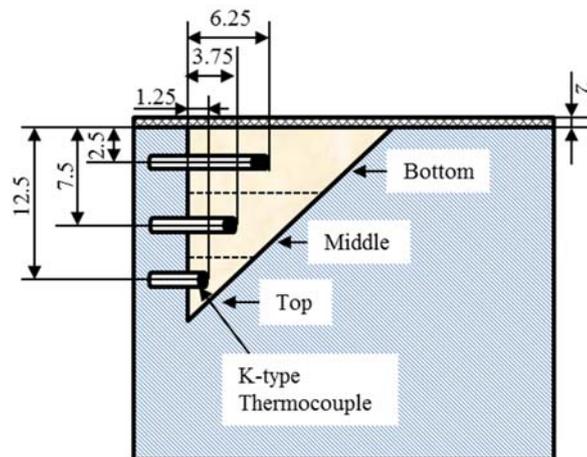


Fig. 3-3 Location of microstructure observation for wedges and 2mm plate specimens, and measurement of cooling curves.

3. 3 実験結果及び考察

3. 3. 1 冷却曲線と冷却速度

Fig.3-4 に 2mm 板とエッジの各部分の冷却曲線を示す. 凝固時の冷却曲線は鋳物の潜熱及び顕熱による時間当たり発熱量と, 鋳型を介して外への放熱量との収支によって決定される¹⁾. 冷却曲線には鋳鉄の凝固についての多くの有効な情報が含まれている.

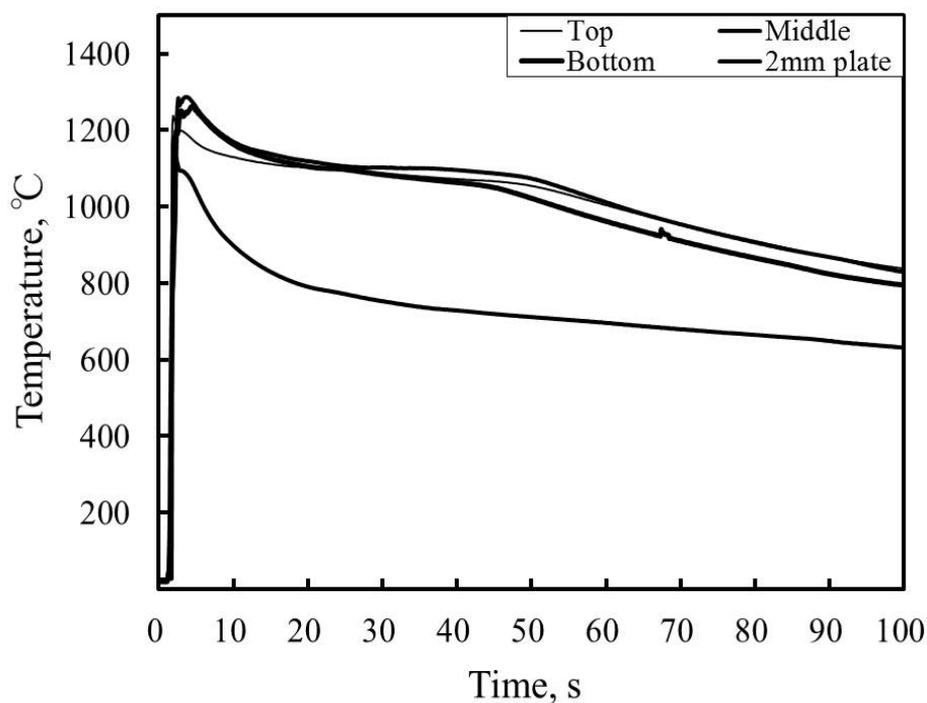


Fig.3-4 Cooling curves of triangle wedge and plate samples during solidification.

Fig. 3-5 に冷却曲線を時間で微分することによって得られた微分曲線(時間と冷却速度の関係)を示す. 微分曲線(あるいは冷却速度曲線)と冷却曲線をあわせて分析して, 凝固過程に関する相変態反応区間を推測することができる. R1 から R2

までの区間は初晶反応である． R2 と R3 の区間は共晶反応区
間である．

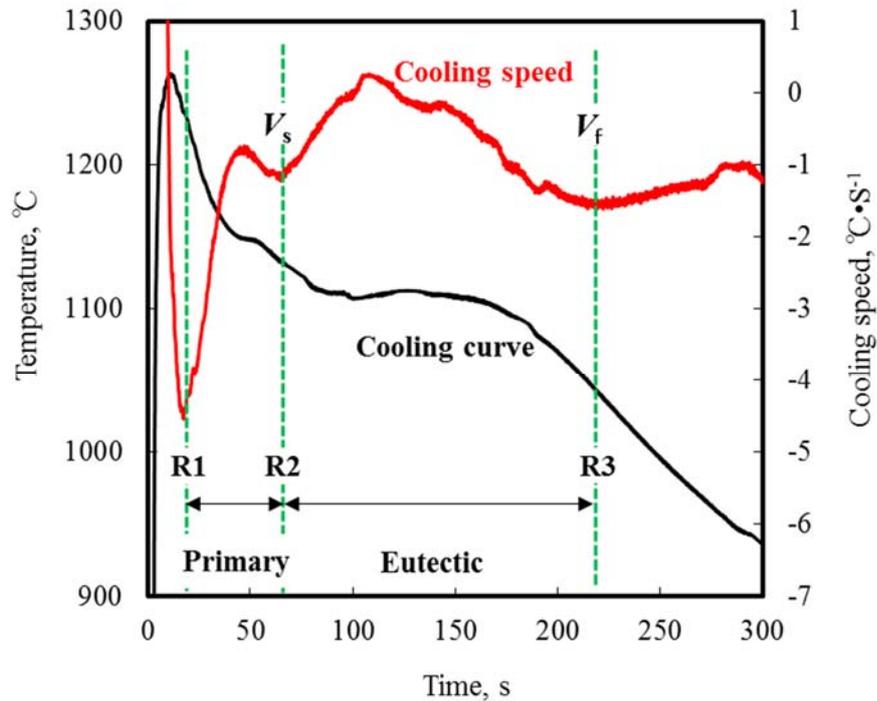


Fig. 3-5 Cooling curve and differential (cooling speed) curve.

一般に，相変態のない自然放冷の冷却曲線は一点の温度での冷却速度によって定義することができる²⁾．通常の凝固曲線は高温での冷却速度が大きく，低温での冷却速度が小さい．両方の冷却速度は相対的な比較は可能である．鑄鉄凝固の場合，相変態の発熱の影響を考慮して，研究者によって，さまざまな冷却速度の定義がある．土井ら³⁾と堀江⁴⁾らは初晶，共晶反応のそれぞれについて，一定温度範囲での平均冷却速度を採用している．このような冷却速度の定義は凝固途中での相変態による発熱の影響を除くためであろう．吉田¹⁾らは凝固終了の最大冷却速度を採用している．薄肉鑄鉄の場合，冷

却速度が速くなって、実際に得られた冷却曲線は Fig. 3-4 のように初晶，過冷など明瞭に現れ難い．したがって，初晶と共晶温度を確定することが難しく，平均温度としての冷却速度を正確に求めることは容易ではない．普通鑄鉄の冷却曲線は薄肉でも(2mm 以上)共晶反応が現れている．共晶開始と共晶終了時の温度と冷却速度を確定することができる．共晶反応には凝固過程における反応が激しくて発熱量が一番多い．共晶反応が始まるときの冷却速度(V_s)は相対的に相変態の放熱に小さく影響されて，比較は可能である．したがって，本研究は冷却曲線のデータから共晶開始と終了(V_s と V_f)の冷却速度を求めた．

測定した各部分の冷却速度(V_s と V_f)を Table 3-3 に示す．差分時間間隔が短ければ短いほど熱分析から得られた結果が実際の結果に近づいた．本実験では差分時間間隔は 1s とした．2mm 板状試験片の共晶凝固前の冷却速度が最も速かった．エッジ試験片では Top 部分の冷却速度が Middle と Bottom 部分より速い．エッジ部の V_f は測定位置による差が小さくなった．したがって，以降の考察に用いる凝固速度は V_s とした．

Table 3-3 Speeding speed of triangle wedge and plate samples.

	Top	Middle	Bottom	2mm plate
V_s (°C /s)	64.4	27.9	24.5	88.2
V_f (°C /s)	7.1	7.1	6.2	41.1

V_s and V_f : Cooling speed of beginning and finish of eutectic solidification.

3. 3. 2 冷却速度と黒鉛化

通常の鋳鉄の凝固で冷却速度を大きくすると、共晶凝固の過冷度が増大し、共晶凝固温度がセメンタイト共晶温度 T_{EC} 以下に達すると黒鉛化せずにチル化する。一方、凝固速度の増加は凝固終了時の黒鉛面積率を小さくすると報告されている⁵⁾。これは凝固速度の増加により、オーステナイト中へ過飽和に固溶する炭素量が増加するためと考えられている。通常には鋳鉄の製造プロセス(組成と溶湯の処理方法)が決まったら、鋳物の凝固速度が組織の黒鉛化を決定すると考えられる。黒鉛化には共晶温度が大きく影響するため、冷却速度と化学組成の両方を含めた検討が必要である。

けい素量を 3.0mass%一定とした場合の組織に及ぼす炭素量と冷却速度の影響を Fig.3-6 及び Fig.3-7 に示す。冷却速度が速いエッジ部の Top と板試験片(凝固速度 V_s が $64.4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上)で完全に黒鉛化した炭素量の下限值は 3.57mass%で、炭素当量 CE_L が 4.24%であった。また冷却速度 V_s が $27^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下の直角エッジの Middle と Bottom 部分では、炭素量が 2.89mass%以上(CE_L が 3.56) の場合、完全に黒鉛化した組織を得られた。したがって、薄肉黒鉛鋳鉄には、凝固速度が速くなりに伴い、完全黒鉛化組織が得られるため、炭素量を増加する必要がある。また、冷却速度がある範囲とした場合、チル組織を発生しない最低限度の炭素量(あるいは炭素当量)が存在していた。試料 A1 と A2 は組成(炭素とけい素量)がほぼ同じである。ほぼ同じ冷却速度の Middle と Bottom 部分の組織の黒鉛化程度が異なる。A1 試料は黒鉛化にしなかった。A2 試料の全体は黒鉛化した。冷却速度が最も速い Top 部

分試料は A2 試料の黒鉛化程度が A1 より良い。したがって、組織の黒鉛化には、組成と凝固速度 (V_s) のみで決らず、凝固過程のその他の因子について考慮する必要がある。

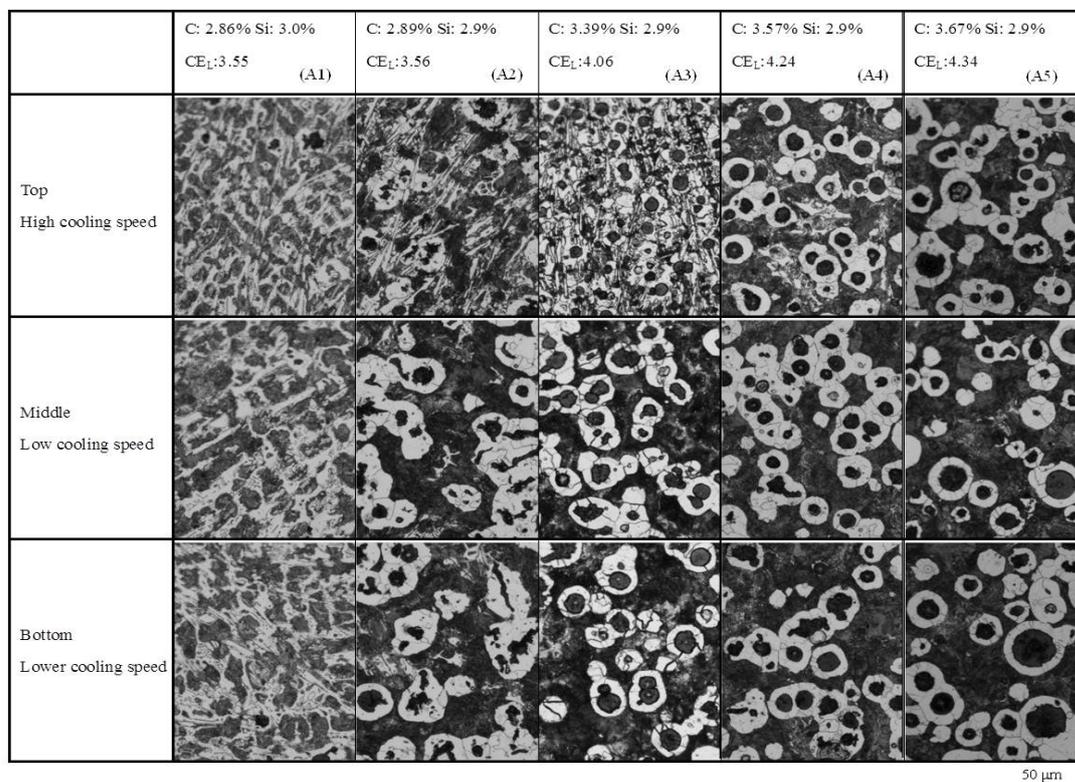


Fig.3-6 Microstructures of wedge specimens with different carbon content.

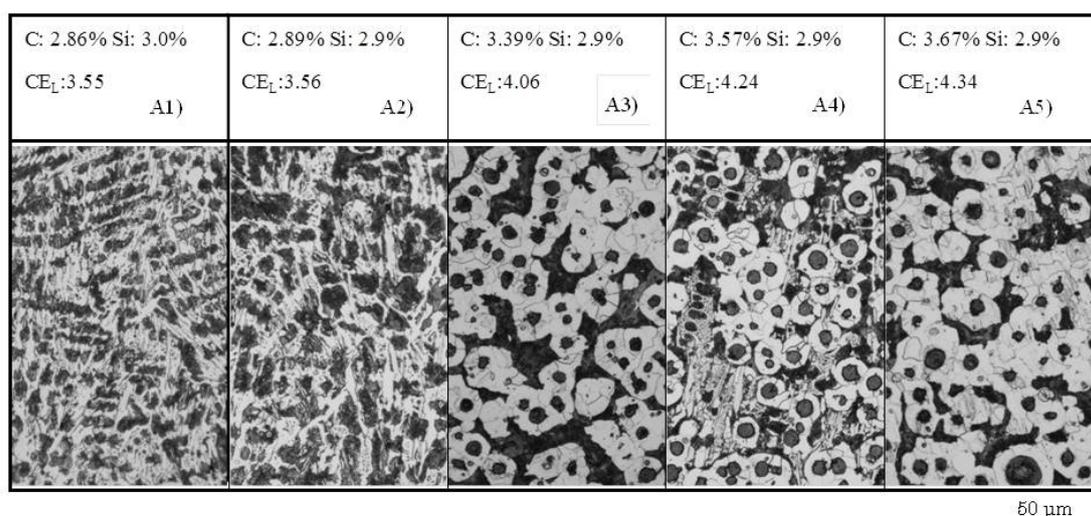


Fig.3-7 Microstructures of 2mm plate samples of group A with different carbon content.

炭素量を 3.2~3.4mass% の間で一定としたときの組織に及ぼすけい素と冷却速度の影響を Fig.3-8 及び Fig.3-9 に示す。エッジ部分の Top と 2mm 板試験片の両方で完全に黒鉛化にしたけい素量は 3.31mass%，炭素当量 CE_L の下限値は 4.08 であった。一方，エッジ部の Bottom での黒鉛化する臨界シリコン量は 2.83mass%，炭素当量 CE_L 最低限度値は 3.86 であった。凝固速度が速くになりつれ，完全に黒鉛化にするための最低限のけい素量が増加した。けい素は黒鉛及びセメンタイト共晶温度差を広げて，黒鉛化を促進させるためである。

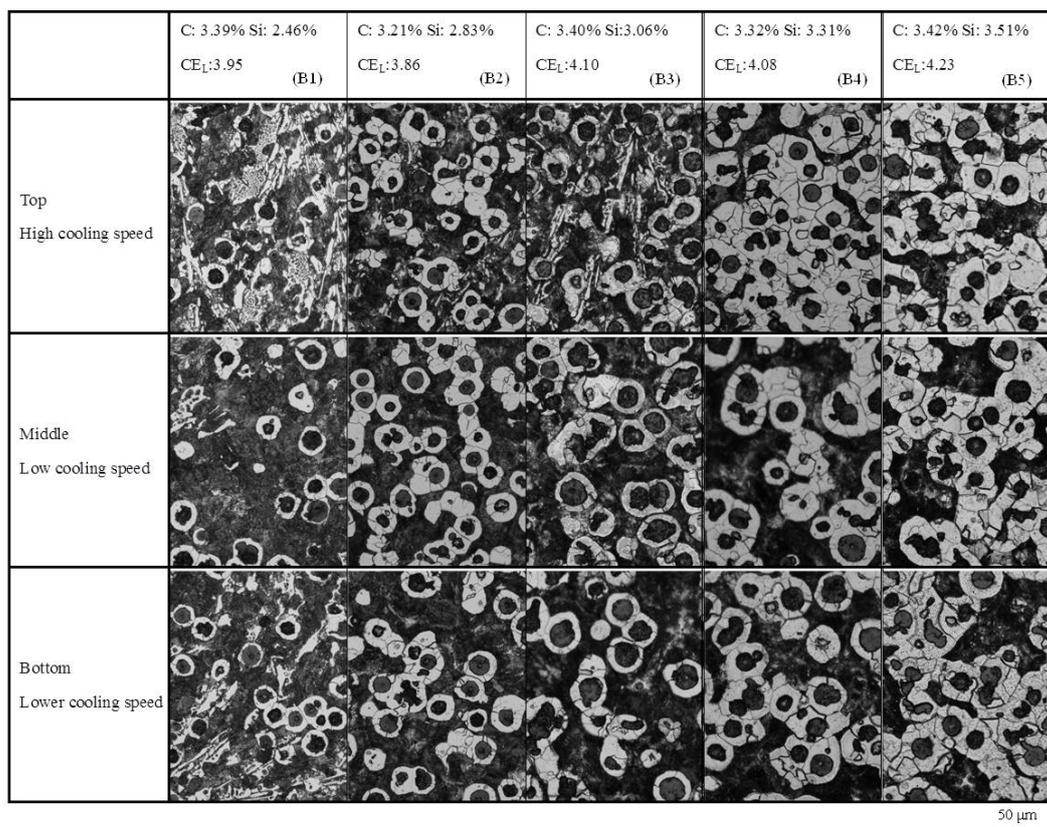


Fig.3-8 Microstructures of wedge specimens with different carbon content.

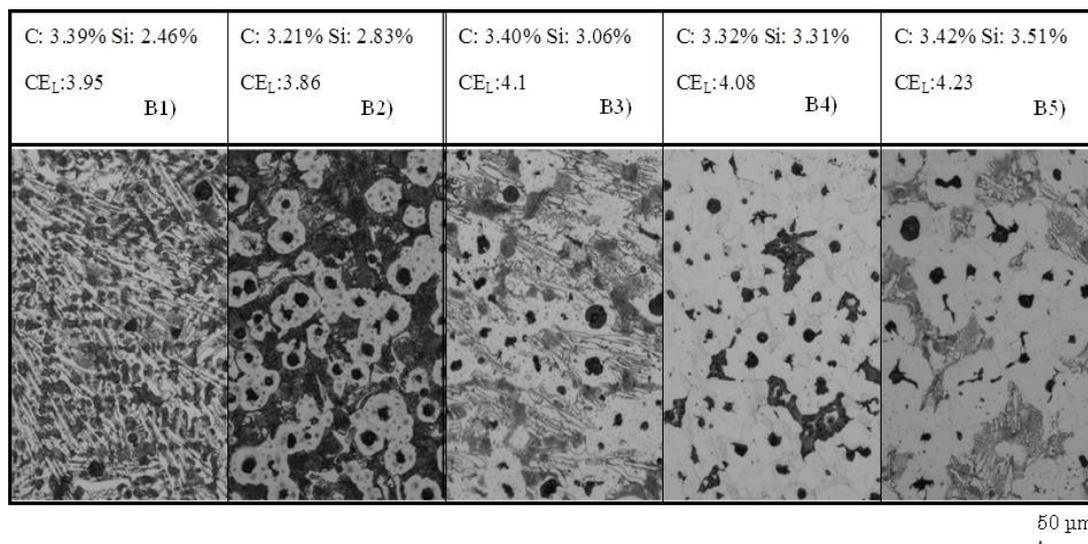


Fig.3-9 Microstructures of B group 2mm plate samples with different silicon content.

完全な黒鉛化に必要な最低限の CE_L は，冷却速度が速い場合 (V_s が $64.4^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上) グループ A よりグループ B のほうが低かった．また，冷却速度が遅い場合 (V_s が $27^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下) グループ A とグループ B のいずれにおいてもほぼ同じ CE_L であった．したがって，冷却速度が速い薄肉球状黒鉛鑄鉄の場合，黒鉛化を促進させるには炭素を増加するよりけい素を増加させるほうが有効であると考えられる．

炭素当量がほぼ同じ B1 と B2 及び B3 と B4 試料をみると，冷却速度が速い試料(2mm 板試料とエッジ試験片 Top 部分)の組織では，同じ冷却速度でも黒鉛化の程度が異なった．特に冷却速度が最も速い板試料，B1 は黒鉛化せず，一方 B2 は完全に黒鉛化にした．したがって，薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化には化学組成と，今回用いた冷却速度 (V_s) 以外にも検討に加える必要があるパラメータが存在すると考えられる．

3. 3. 3 冷却速度及び組成と黒鉛粒数

薄肉球状黒鉛鋳鉄には黒鉛粒数が黒鉛化にとって重要なパラメータの一つである。黒鉛粒数が増えると、共晶凝固過程における炭素の拡散距離を短縮するため、黒鉛化を促進させてチル組織の晶出を抑制する。冷却速度の増加によって球状黒鉛鋳鉄の黒鉛粒数は増加する。球状黒鉛鋳鉄の薄肉鋳造では、冷却速度が速いために黒鉛化が困難になるが、黒鉛化した場合は黒鉛粒数を著しく増加する。また、炭素当量の増加によっても黒鉛粒数が増加することが知られている。

Fig.3-10 に黒鉛粒数と黒鉛平均粒径に及ぼす炭素量と冷却速度の影響を示す。冷却速度が連続的に変化しているエッジ部分は炭素量が 3.57mass% のとき、黒鉛粒数と黒鉛粒径は最大値になった。

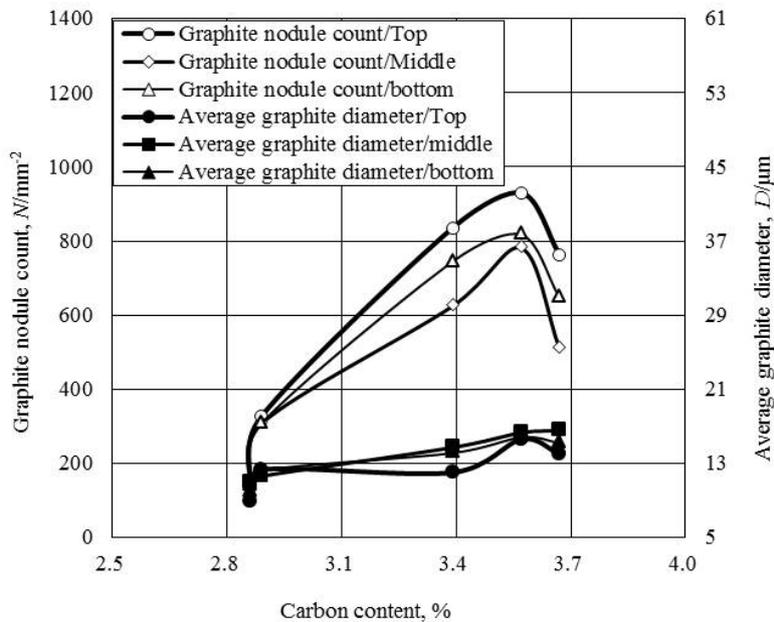


Fig.3-10 Variation of graphite nodule count and average graphite diameter with carbon content for different locations of wedges.

冷却速度が速い部分は黒鉛粒数が多く，黒鉛粒径は小さくなった．完全に黒鉛化にした場合は，冷却速度が速ければ早いほど黒鉛粒数が多く，粒径が小さくなる．

共晶における炭素当量 CE_L は 4.24 である．共晶組成のときに黒鉛の晶出量が最も多くなり，また，冷却速度の影響は現れにくかった．黒鉛化しやすい化学組成は第 2 章の結果と一致していた．したがって，薄肉球状黒鉛鋳鉄には凝固速度に関わらず，炭素量の増加により炭素当量が増加する場合，共晶組成の炭素当量 CE_L で铸造することが黒鉛化にとって有効である．

黒鉛粒数と黒鉛平均粒径に及ぼすけい素と冷却速度の影響を Fig.3-11 に示す．冷却速度が最も速い TOP 部分で，けい素量が 2.83mass% と 3.31mass% のときに，最大値を示した．また，TOP 部分以外では，けい素含有量が 2.83 mass % のとき，最大値になった．けい素量が 3.0mass% 以下の場合，冷却速度が速い試料は黒鉛粒数が多い．一方，けい素量が 3.0mass% 以上の場合，凝固速度が遅い試料は黒鉛粒数が多い．溶湯のけい素の増加により炭素当量増加には黒鉛粒数を増加させる傾向は見られなかった．

けい素は黒鉛化を促進させる元素として重要な役割を果たしている．けい素の増加は，黒鉛粒数を増加させて，黒鉛粒径も微細化にしたと報告されている⁶⁾．しかし，本研究の結果はけい素量と黒鉛粒数量は単調増加する関係ではなく，極値を有する傾向となった．これは溶湯の中のけい素が主に黒鉛に対してリング状に偏析していると考えられている⁷⁾．そのけい素は黒鉛の形成と成長はほとんど影響がないと報告

されている⁷⁾。一方，接種及び球状化处理で添加されたけい素は，炭素当量の効用のため炭素の溶解度を減少し，黒鉛の核生成が促進すると考えられる。それは凝固過程で，濃度不均一部分の高濃度けい素部分が正常偏析によって黒鉛核を生成するためである。溶湯のけい素量が高すぎると，接種したときの局部の濃度差が減少させてしまい，黒鉛核の形成が鈍化してしまうと考えられる。したがって，溶湯のけい素と接種後のけい素濃度差は晶出黒鉛粒数に対して緊密な関係があると考えられる。

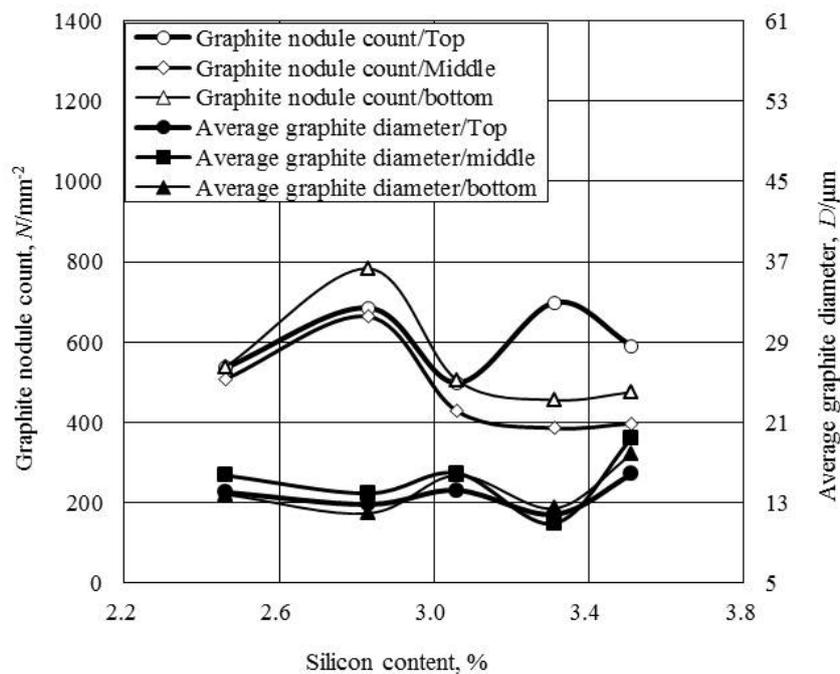


Fig.3-11 Variation of graphite nodule count and average graphite diameter with silicon content for wedge specimens.

炭素当量とエッジ部の黒鉛粒数の関係を Fig.3-12 に示す。炭素当量が 4.3 以上であるとき，非常に薄い部分を除いて，チル無し組織が得られた。炭素当量の増加による黒鉛化を促進させる原理は以下のように考えられる。炭素量とけい素量

の増加により，黒鉛化共晶温度の上昇と，セメントイト共晶温度の低下を起こり，黒鉛化反応温度範囲が拡大される．そのため，炭素当量の増加により黒鉛粒数が増加し，組成に関わらず冷却速度のみに依存する臨界黒鉛粒数を超過させることによって，チル組織の晶出を抑制することができると考えられる．完全に黒鉛化した試料における，ほぼ同じ炭素当量と冷却速度でも黒鉛粒数が異なっている．特に過共晶の場合にこの傾向は明らかである．したがって，黒鉛粒数には組成と共晶開始冷却速度(凝固速度)で決まることではない．黒鉛粒数は組成と凝固速度以外に凝固過程における反応に対する冷却速度に影響されると考えられる．

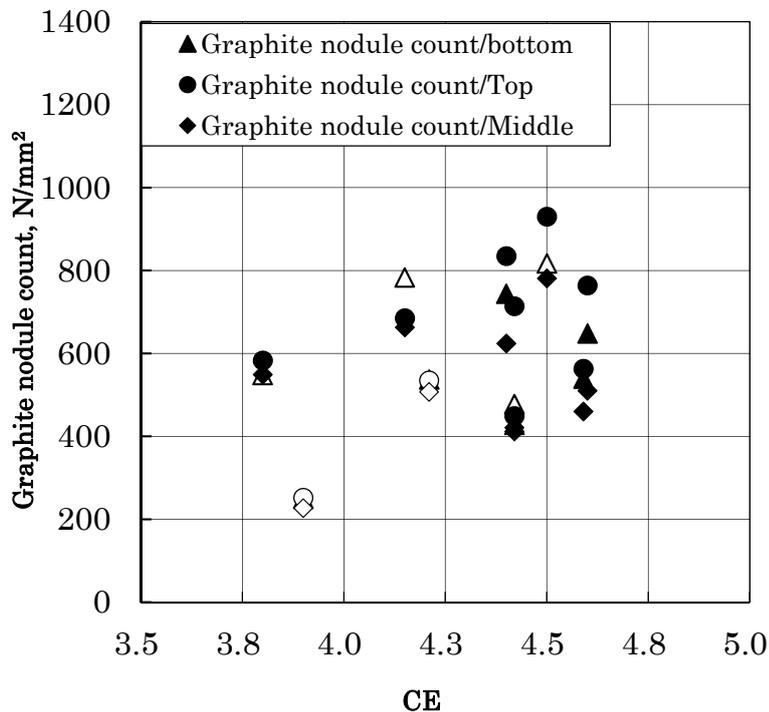


Fig.3-12 Relationship between CE and graphite nodule count for wedge specimens.

3. 3. 4 冷却速度及び組成と基地組織の関係

パーライト面積率と黒鉛面積率に及ぼす炭素量と凝固速度の影響を Fig.3-13 と Fig.3-14 に示す. 冷却速度が最も速い TOP 部分は, パーライト面積率及び黒鉛面積率が炭素量 3.57mass%になると最大値になった. TOP 以外の部分では, パーライト面積率は最低値になってから上昇する傾向となり, 冷却速度によるパーライト面積率への傾向は見られなかった. 黒鉛面積率は炭素量 3.57mass%のとき最大値になった. 2mm 板試験片では炭素量の増加にともないつれパーライト面積率は増加した. パーライト面積率は, 炭素量によって冷却速度の影響が異なることが分かった. 冷却速度が上昇すると, パーライト面積率は炭素量の影響を受けづらくなった.

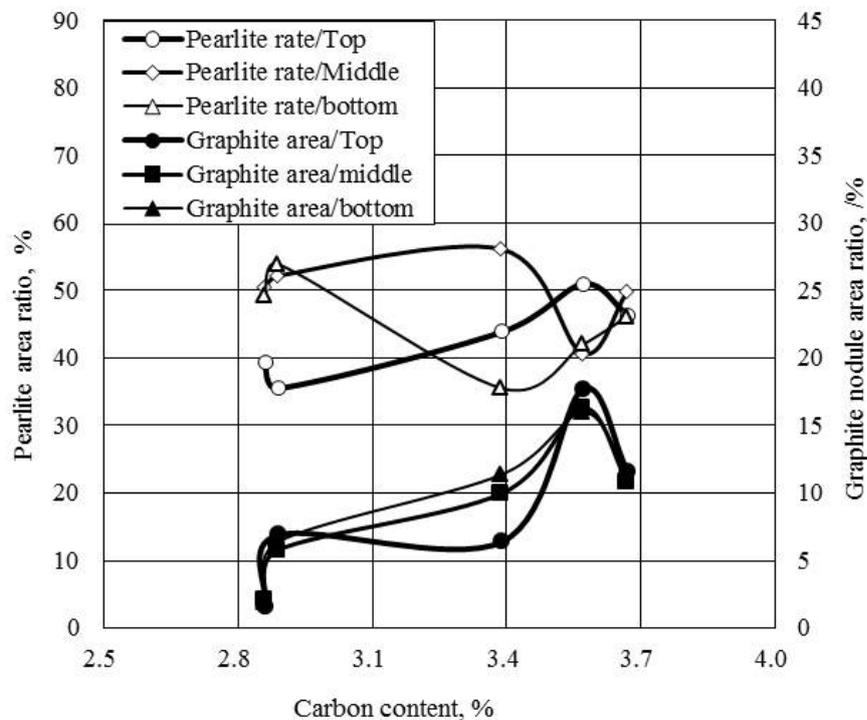


Fig.3-13 Variation of pearlite rate and graphite area ratio with carbon content for different locations of wedges.

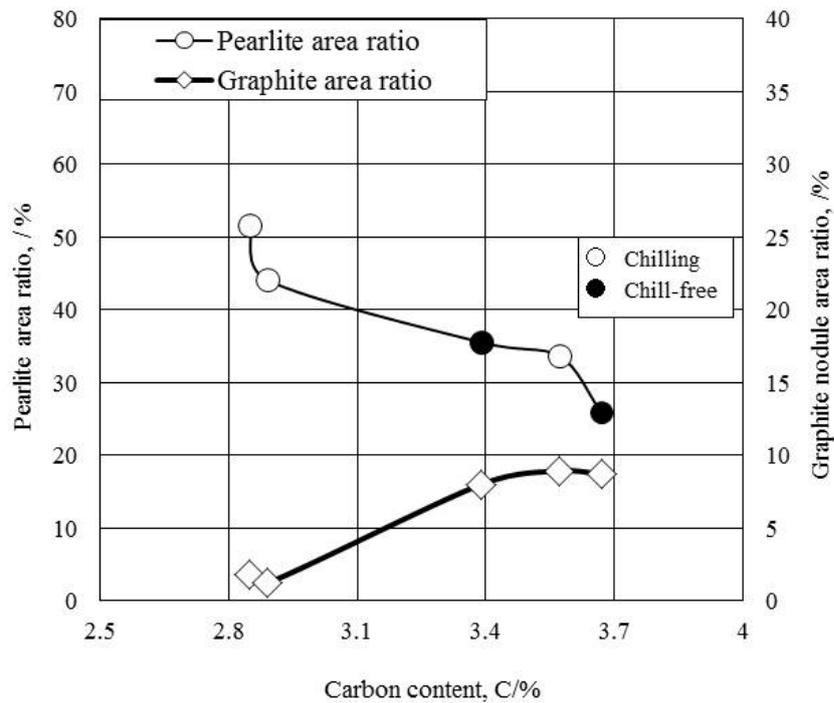


Fig.3-14 Variation of pearlite rate and graphite area ratio with carbon content for 2mm thin plate.

パーライト面積率と黒鉛面積率に及ぼすけい素含有量の影響を Fig.3-15 と Fig.3-16 に示す．冷却速度に関わらず，けい素含有量の増加につれパーライト面積率が減少する傾向がみられた．黒鉛面積率はけい素量 3.31mass%になると最低値になり，その後，上昇する傾向がみられた．

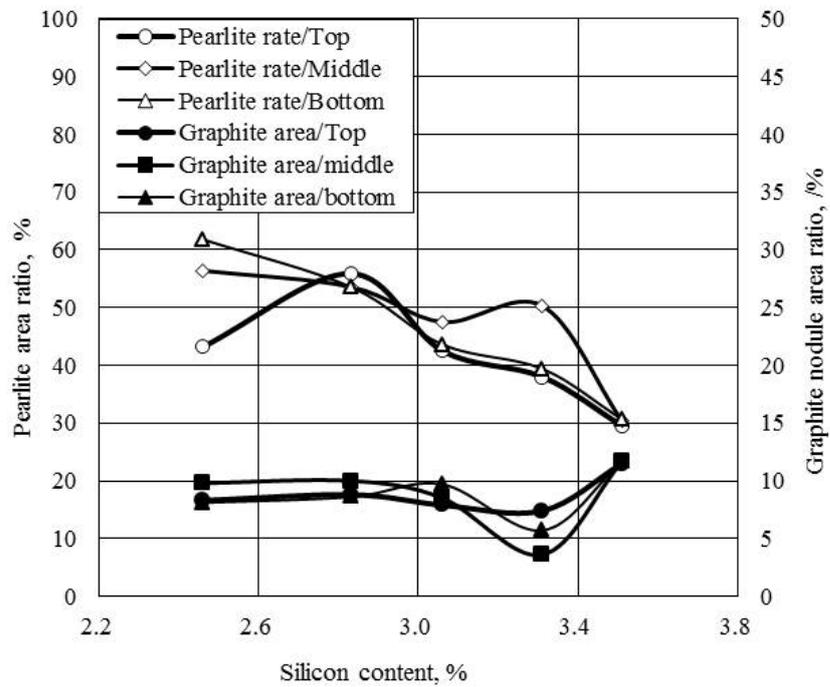


Fig.3-15 Variation of pearlite rate and graphite area ratio with silicon content for different locations of wedges.

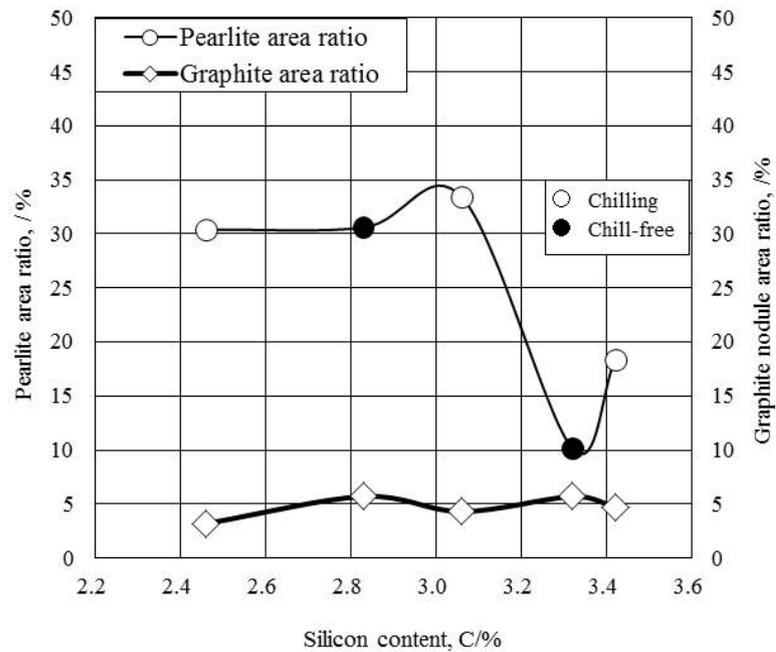


Fig.3-16 Variation of pearlite rate and graphite area ratio with silicon content for 2mm thin plate.

3. 3. 5 組成と CE カップの冷却曲線

CE カップの冷却曲線に及ぼす炭素量とけい素量の影響を Fig.3-17 (グループ A) と Fig.3-18 (グループ B) に示す. 炭素含有量が 3.57%に達すると溶湯の凝固が共晶凝固から開始する. 炭素含有量が 3.57%以下の亜共晶組成の冷却曲線では, 共晶反応が起こる前に一段距離の平行線が見られる. これは初晶オーステナイトの核の形成と成長の反応である. 過共晶組成のとき, 溶湯の凝固が初晶黒鉛の核の形成と成長から進行する. しかし, その反応の放熱量が極めて低いため, 明瞭な初晶反応が現れにくい.

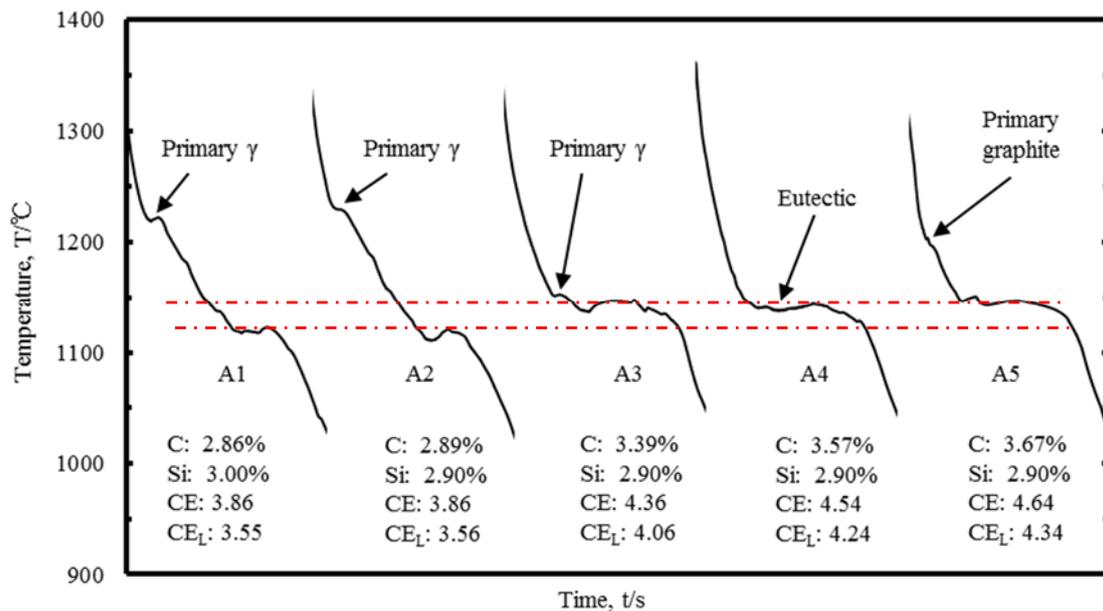


Fig.3-17 Variation of thermal analysis curve in CE cup with increasing carbon content.

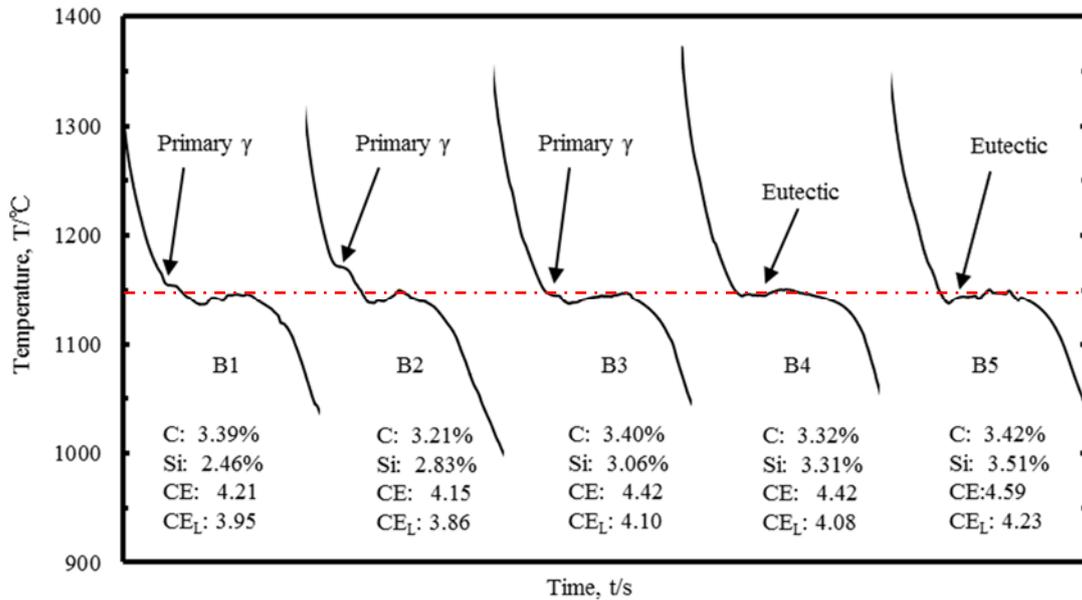


Fig.3-18 Variation of thermal analysis curve in CE cup with increasing silicon content.

実際の生産における炭素当量が亜共晶，共晶及び過共晶を分けるのに使用されている．一般的にこの値の計算は(3-1)式がよく使われている．

$$CE = C\% + 1/3 * Si\% \quad 3-1$$

ケイ素の係数は鉄へ炭素の溶解度における活量を表したものである．これに対して，亜共晶組成から共晶組成までの初晶温度の変化は，元素による凝固点降下を意味するものである．菅野ら⁸⁾は凝固点効下から見た液相線炭素当量(CE_L)は(3-1)式で計算している．

$$CE_L = C\% + 0.23 * Si\% \quad 3-2$$

Fig.3-17における冷却曲線のデータにより，炭素当量 CE_L は実際の凝固過程に一致していた．炭素当量に CE_L を用いた

とき，炭素含有量が 3.6mass%のときが共晶組成に相当する．共晶組成で黒鉛の晶出量が最大になるため，黒鉛粒径と黒鉛粒数の両方がその炭素当量で最大になったと考えられる．

過共晶組成では黒鉛粒数が減少した．炭素当量が過共晶組成の黒鉛共晶温度は 1154℃で，亜共晶組成のセメンタイト共晶温度が 1127℃であった．共晶反応は亜共晶組成または過共晶組成のいずれにおいても，黒鉛の晶出のほとんどは黒鉛共晶反応で行わなければならない．この観点からも黒鉛化には炭素を増加するより，けい素を増加させるほうが有効であると考えられる．共晶組成の CE_L で溶湯の凝固は共晶凝固から開始する．したがって，炭素当量 CE_L ので共晶凝固をとらせることが黒鉛化の判断にとって有利であると考えられる．

球状黒鉛鑄鉄の組織は出湯温度にも影響される．阪口らは，注湯温度が高くなるほど黒鉛核発生量が少なくなるために，黒鉛粒数を減少し，黒鉛が粗大化すると報告している⁸⁾．Table 3-2 に示すように，グループ A の試料 A4 の注湯温度は 1488℃で試料 A3 と A5 の注湯温度より高くなる．従って，共晶組成の試料 A4 の 2mm 肉厚の試料のミクロ組織で黒鉛粒数が少なくなり，チル組織が晶出したと考えられる．一方，A3 のエッジ部分の観察位置は湯口より遠く，溶湯がエッジ部分に至るまでに冷やされて，注湯温度が低いときに類似した溶湯の状態にあるため，チル組織が晶出しなかったと考えられる．これらのことから，2mm 肉厚の球状黒鉛鑄鉄鑄造するための最適条件は，化学組成を炭素当量 CE_L の共晶組成として，注湯温度を 1470℃以下にすることが有効である．

3. 4 結論

肉厚 2mm の平板と肉厚連続変化の三角試料の球状黒鉛鑄鉄に及ぼす組成と冷却速度の影響を調査し、以下の結果が得られた。

- (1) けい素含有量が約 3mass% に一定として炭素量が 3.57mass% (炭素当量 CE_L は共晶組成) になると黒鉛粒数及び黒鉛粒径は最大値になった。同一炭素当量るとき、炭素の増加より、けい素の増加のほうが黒鉛化には有効である。
- (2) 薄肉球状黒鉛鑄鉄黒鉛化と黒鉛粒数は組成と共晶開始の冷却速度 (V_s) のみで決定できず、これ以外の熱分析パラメータも考慮する必要がある。
- (3) 冷却速度がある範囲に変化した場合、具体的に炭素量及びけい素量の配合に関わらず、チル組織が発生しない炭素当量の下限值が存在している。
- (4) 2mm 肉厚の球状黒鉛鑄鉄鑄造するための最適条件は、組成を炭素当量 CE_L の共晶組成として、注湯温度を 1470°C 以下にすることが有効である。

参考文献

- (1) 中江秀雄：鑄物，67(1995)284
- (2) 吉田敏樹，中野英治，仙石真一郎：鑄造工学，
68(1996)860
- (3) 土井基邦，西成基，上田淑完：鑄物，42(1970)544
- (4) 堀江皓，宮手敏男，齊藤実，小綿利憲：鑄造工学 56
(1984) 491
- (5) 後藤明弘，相沢達志，岡田千里：鑄物，50(1977)347
- (6) 井川 克也，草川 隆次，松本 弘，喜多 新男，新山 英
輔：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用，P18，丸善(1992)
- (7) 堤信久，大番屋嘉一，太田善司，羽田晋介：鑄物
52(1979)157
- (8) 坂口知，菅野利猛，姜一求，水木徹，木口昭二：鑄造工
学 76(2004)26

第 4 章 熱分析による溶湯の最適化

4. 1 緒言

本章の目的は熱分析（冷却曲線）から溶湯の黒鉛晶出能力を示すパラメータを明らかにして，黒鉛化する薄肉鑄鉄溶湯の判断方法を検討する．溶湯処理の手段としての接種処理と球状化処理に着目して，接種剤と球状化剤の添加量を変化させ，肉厚 3mm の板試験片を溶製する．3mm の板試験片の同様な場所から組織観察試験片を取り切る．まずは接種剤と球状化剤の添加量により 3mm 板試験片のマイクロ組織の変化を確認し，チル無しの溶製条件を確立する．次に，冷却曲線から，溶湯性状としての特徴温度，時間及び冷却速度を求める．その後，回帰分析方法を利用し，溶湯性状と薄肉球状黒鉛鑄鉄のマイクロ組織を関連づける．溶湯の性状から黒鉛粒数を推測する方法を検討する．冷却曲線には核形成能力，黒鉛化能力，化学組成の影響が複合して現れる．堀江らはチル組織を抑制するため肉厚に対する臨界黒鉛粒数を超える必要であることを発表した¹⁾．したがって，溶湯性状から予測した黒鉛粒数と臨界黒鉛粒数を比較して，薄肉球状黒鉛鑄鉄のマイクロ組織が黒鉛化するかを判断する．

4. 2 実験方法

主原料には銑鉄と S25C (Table 4-3, 4-4) を 1:1 の割合で配合し，高周波誘導溶解炉で溶解した．化学組成の調整には加炭剤と Fe-75%Si 合金を用いた．出湯温度は 1550℃ で，サンドイッチ法で球状化処理を行った．球状化剤，接種剤の化学組

成を Table 4-1, Table 4-2 に示す. 接種剤の添加量は 0.5mass% を一定にした. 球状化剤の添加量は 0.6mass%, 1.0mass%, 1.5mass%, 2.0mass% に変化させた. また, 球状化剤の量は 1.0mass% 一定にして, 接種剤を 0.3 mass %, 0.5 mass %, 0.8 mass %, 1.2 mass% に変化させて添加した. Fig.4-1 に示す 3mm の平板形状 (10mm×60mm×3mm) を CO₂ プロセス砂型で鑄造した. また, 第 3 章と同様に冷却曲線を計測して微分曲線を求めた. 組織観察用の試験片を Fig.4-2 に示す. 光学顕微鏡組織から画像解析装置を用いて, 黒鉛平均粒径, 黒鉛粒数, 球状化率, 黒鉛面積率, 及びパーライト率を求めた.

Table 4-1 Chemical composition of spheroidization. (mass%)

Si	Al	Fe	Mg
45.32	0.67	47.40	6.61

Table 4-2 Chemical composition of inoculant. (mass%)

Si	Al	Fe	Ca	Bi	RE
70.65	0.95	28.40	2.39	0.87	0.60

Table 4-3 Chemical composition of pig iron. (mass%)

Si	C	P	S	Fe	Cr
0.270	4.040	0.015	0.004	95.656	0.015

Table 4-4 Chemical composition of S25C steel. (mass%)

Si	C	Mn	P	S	Fe	Cr
0.26	0.22	0.07	0.02	0.01	99.30	0.12

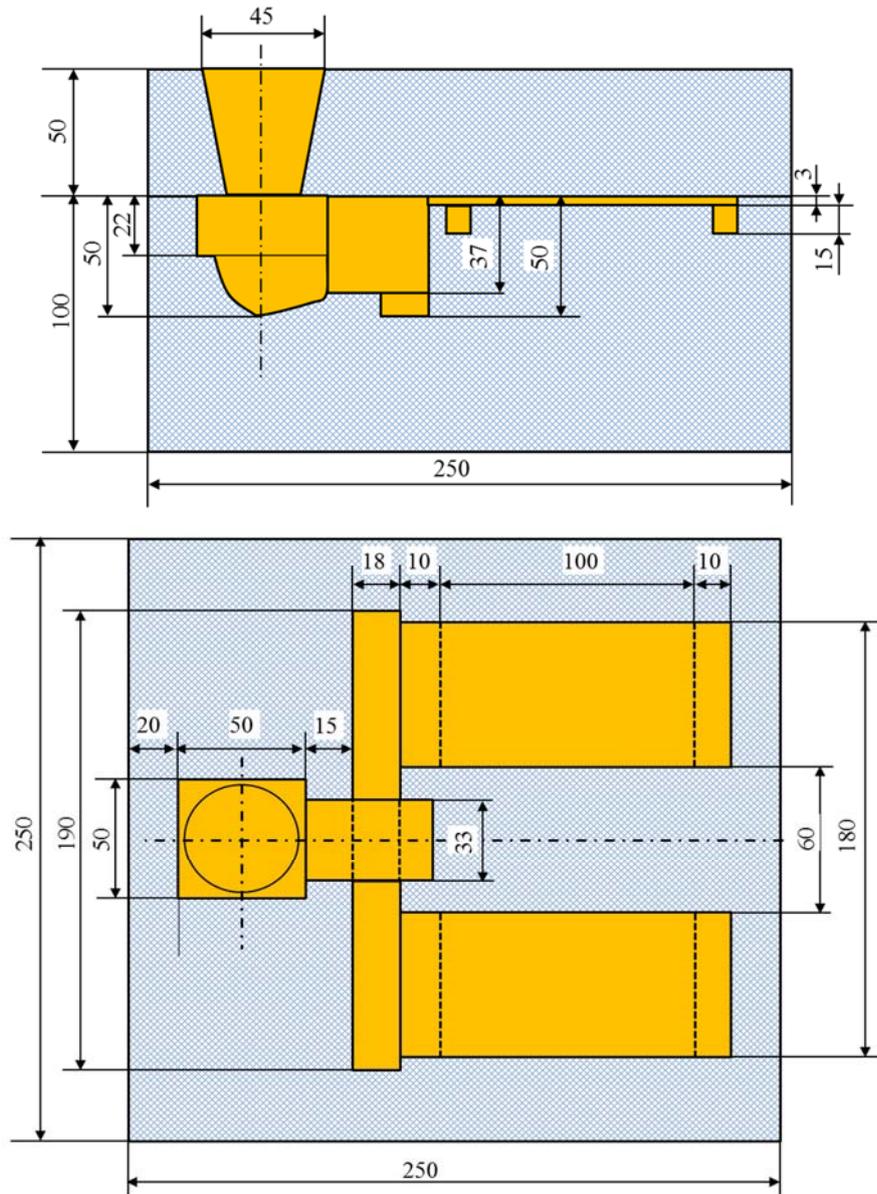


Fig.4-1 Dimensions of mold and casting.

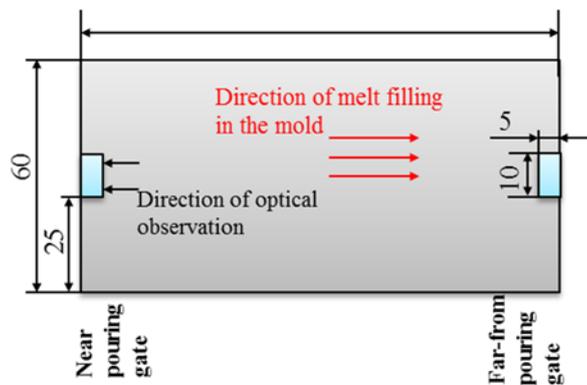


Fig.4-2 Location of microstructure observation

4. 3 実験結果及び考察

4. 3. 1 化学組成

球状化剤の添加量を 1.5mass% に一定にし，接種剤量を変化させた試験片をグループ A (A1 から A4) とした．また，接種剤の添加量を 0.5mass% に一定し，球状化剤を変化させた試験片をグループ B (B1 から B4) とした．Table 4-5 と Table 4-6 に発光分光によって得られた化学組成を示す．接種剤の添加量を変化させたときの化学組成は接種剤の添加量によって変化はなかった．一方，球状化剤を変化させたときは，添加した球状化剤の量によって残留 Mg 量に変化が現れた．

Table 4-5 Chemical composition of group A specimens. (mass%)

No.	Inoculant	C	Si	Mn	P	S	Mg
A1	0.3%	3.39	2.73	0.169	0.015	0.008	0.051
A2	0.5%	3.68	2.65	0.164	0.015	0.01	0.054
A3	0.8%	3.62	3.16	0.169	0.014	0.009	0.055
A4	1.2%	3.32	2.92	0.151	0.014	0.01	0.048

Table 4-6 Chemical composition of group B specimens. (mass%)

No.	Nodulizer	C	Si	Mn	P	S	Mg
B1	0.6%	3.51	2.75	0.16	0.014	0.007	0.019
B2	1.0%	3.05	2.87	0.15	0.015	0.007	0.034
B3	1.5%	3.67	2.65	0.164	0.015	0.009	0.053
B4	2.0%	3.27	2.72	0.172	0.014	0.008	0.065

4. 3. 2 接種剤と球状化剤の添加量と黒鉛化

Fig.4-3 にグループ A 試験片のマイクロ組織を示す． A2 試験片の湯口と A1 の先端のマイクロ組織は完全な黒鉛化はなされなかった． これ以外の試料は全て完全に黒鉛化にした． 先端の凝固速度は湯口のより若干速いと予想される．したがって，接種量が少ない時(0.5mass%以下)，凝固速度は黒鉛化に影響を与える．接種量が 1.0mass%以上になると，本研究の凝固速度の変化範囲で黒鉛化に影響されてなかった．グループ A では，A1 から A3 まで黒鉛が細くなる傾向が見られた．また，A3 から A4 までは黒鉛粒数を減少する傾向となった．

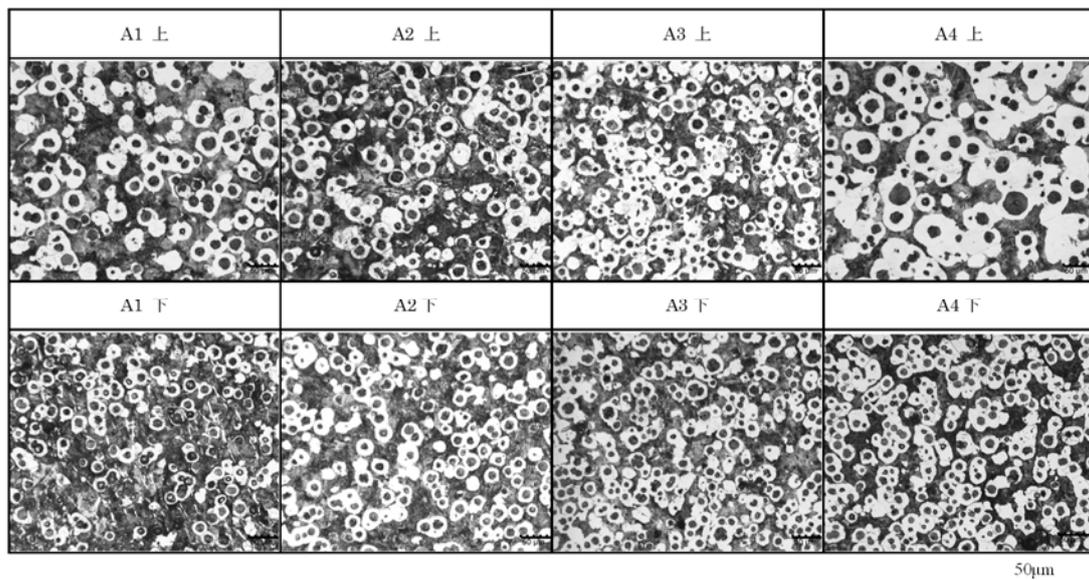


Fig.4-3 Microstructure of pouring gate and far-from pouring gate for group A specimens.

接種量と黒鉛粒数の関係を Fig.4-4 に示す．接種剤の添加量が 0.8mass% のとき，湯口と先端の黒鉛粒数が最大値になった．また，その最大値はほぼ同じ値であった．黒鉛粒数は冷却速度の増加により多くなった．湯口の冷却速度は先端より

速いために，湯口付近の黒鉛粒数は先端部分より少なくなるはずである．しかし，接種剤の添加量が増えると先端と湯口の黒鉛粒数の差が小さくなり， $0.8\text{mass}\%$ を超えると再び大きくなった．このことから，接種剤は球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数と冷却速度の影響を低下する効果がある．また，この依存性を最低になる添加量が最も接種効果が得られる条件となる．接種剤は $0.8\text{mass}\%$ 以上を添加すると，チル組織が晶出しなかった．黒鉛粒数が $1,200$ 個/ mm^2 以下の試験片にはチル組織が生じる試料が存在した．また，チル組織が晶出した試料の黒鉛粒数はチル組織が晶出しない試料より低い．したがって，チル晶出には黒鉛粒数だけと関係することではなく，他の因子も影響していると考えられる．

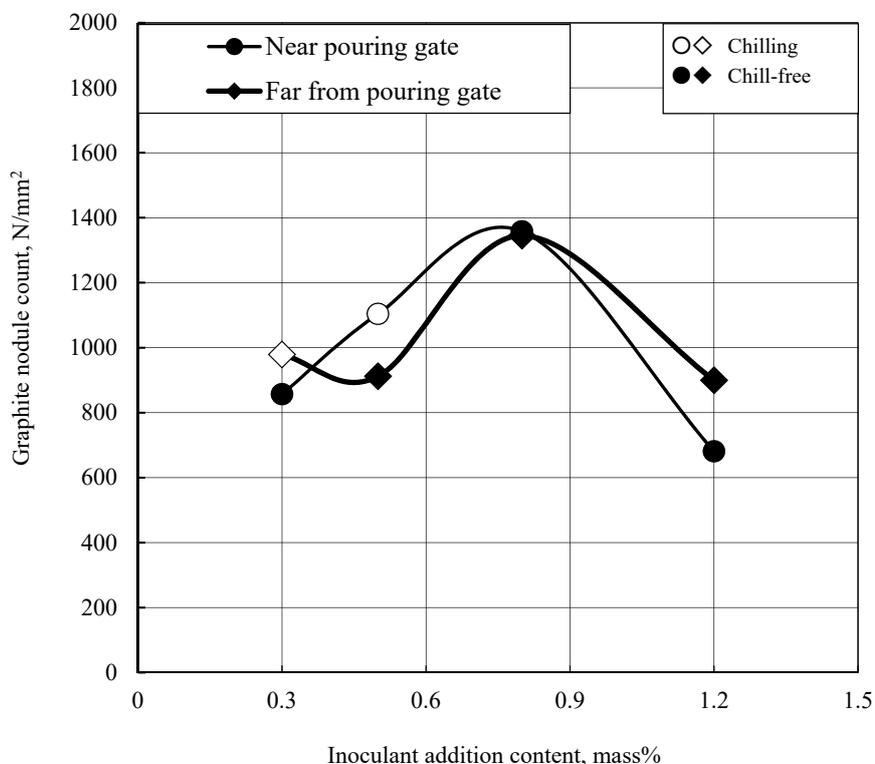


Fig.4-4 Relationship between graphite nodule count and inoculant addition content.

接種量とパーライト率の関係を Fig.4-5 に示す．接種剤添加量が 0.8mass%以外の場合，試料先端のパーライト率は湯口より多くなった．これは先端の冷却速度が湯口より速いためである．接種剤添加量が 0.8mass%の場合，先端と湯口のパーライト率がほぼ同じになった．

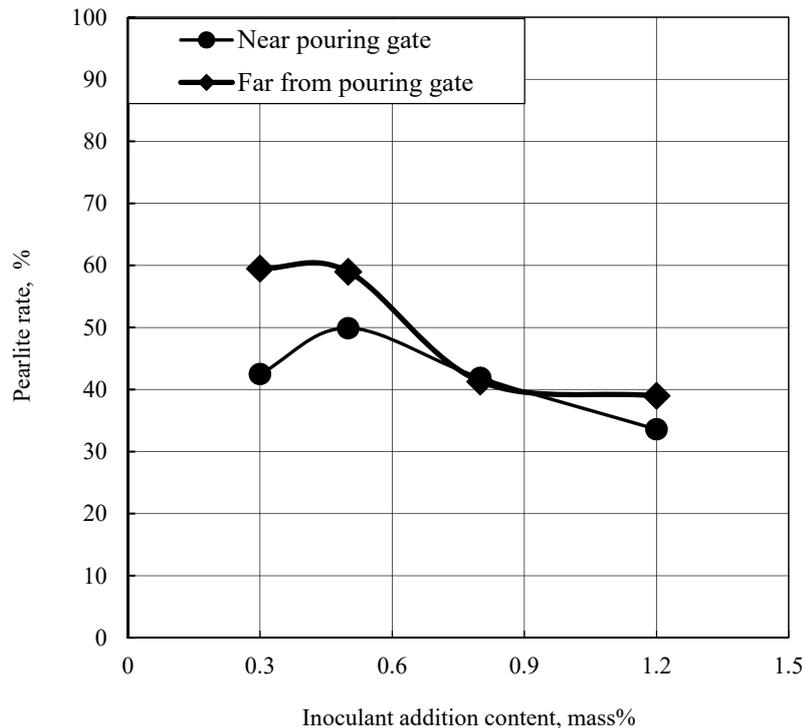


Fig.4-5 Relationship between pearlite and inoculant addition content.

Table 4-5 から，グループ A において，接種量の増加はけい素量を増加させていた．黒鉛粒数をけい素含有量で整理すると Fig.4-6 となる．けい素量が 2.5mass%から 2.9mass%まで変化させた場合，黒鉛粒数が 600 個/mm²から 1,100 個/mm²の範囲で変化した．けい素量が 2.9mass%以上になると，完全に黒鉛化した組織が得られた．このことから，適切な接種剤の

添加量の影響は、接種剤のけい素含有量の影響を考慮しなければならぬ。

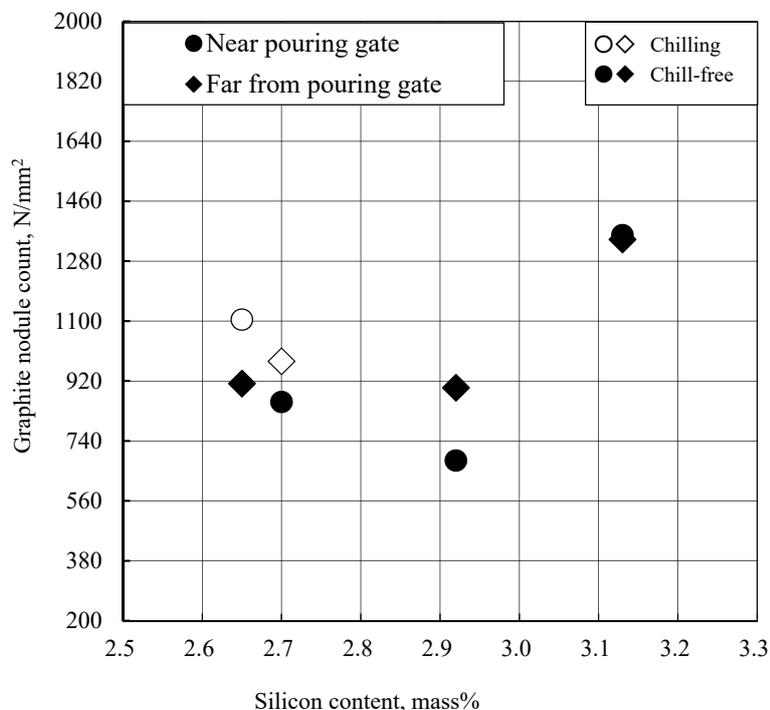


Fig.4-6 Relationship between silicon content and graphite nodule count.

実験で用いた接種剤は微量のビスマスが入っていた。薄肉球状黒鉛鉄溶湯には Bi 及びビスマスの化合物が 0.005~0.01%の範囲で添加されると、黒鉛粒数を増加させるとの報告がある²⁾。接種剤中の Bi の影響も考慮されなければならないが、その含有量と変化量はわずかなものと考えた。

試験片 B1 から B4 までの先端と湯口の組織写真を Fig.4-7 に示す。湯口の組織写真の中に B1 と B3 はチル組織の晶出を確認した。先端部分の組織は全て黒鉛化になった。

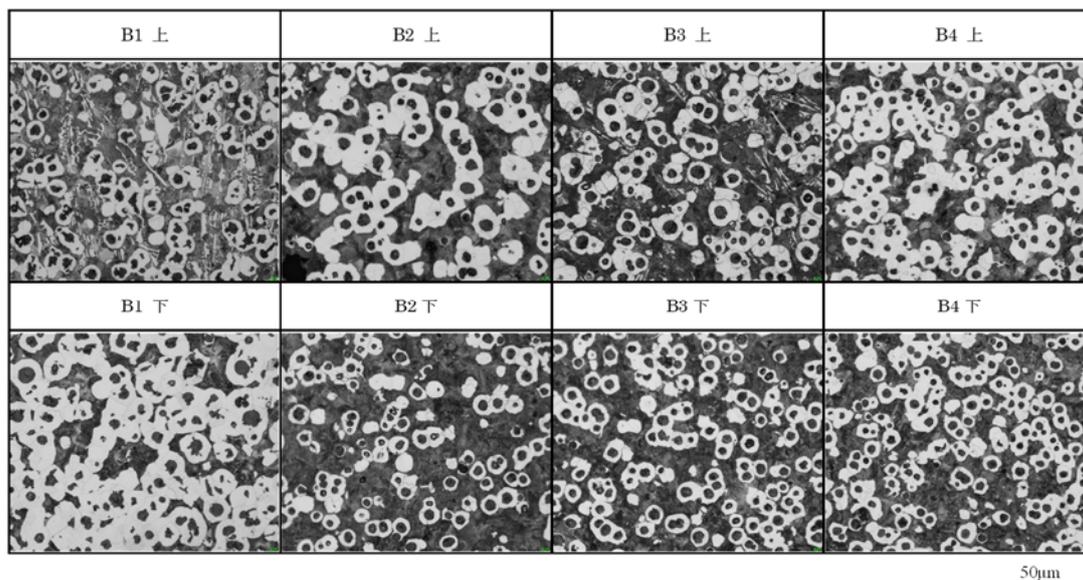


Fig.4-7 Microstructure of near and far from pouring gate for group B specimens.

球状剤添加量と黒鉛粒数の関係を Fig.4-8 に示す. 冷却速度が異なる先端と湯口の黒鉛粒数には球状化剤量の増加によって, 変化した. 黒鉛粒数に及ぼす冷却速度の影響は認められなかった. 球状化剤の添加量の増加によって, 湯口と先端部分の黒鉛粒数は増加する傾向が見られた.

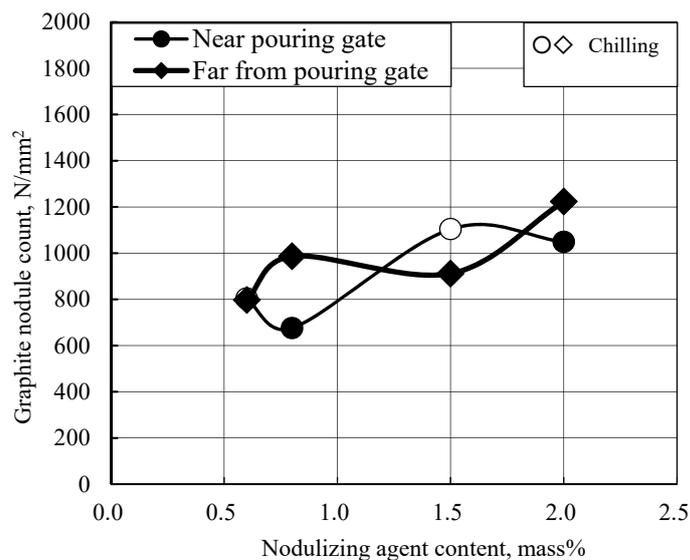


Fig.4-8 Relationship between nodulizing agent content and graphite nodule count.

球状剤添加量とパーライト率の関係を Fig. 4-9 に示す．球状化剤の添加量が 1.0mass% のとき，先端と湯口のパーライト面積率が最大になった．冷却速度が速い先端部分のパーライト量は湯口より高くなった．したがって，球状化剤は冷却速度と黒鉛粒数の依存性に影響するが，パーライト率と冷却速度の依存性には影響しないと考えられる．

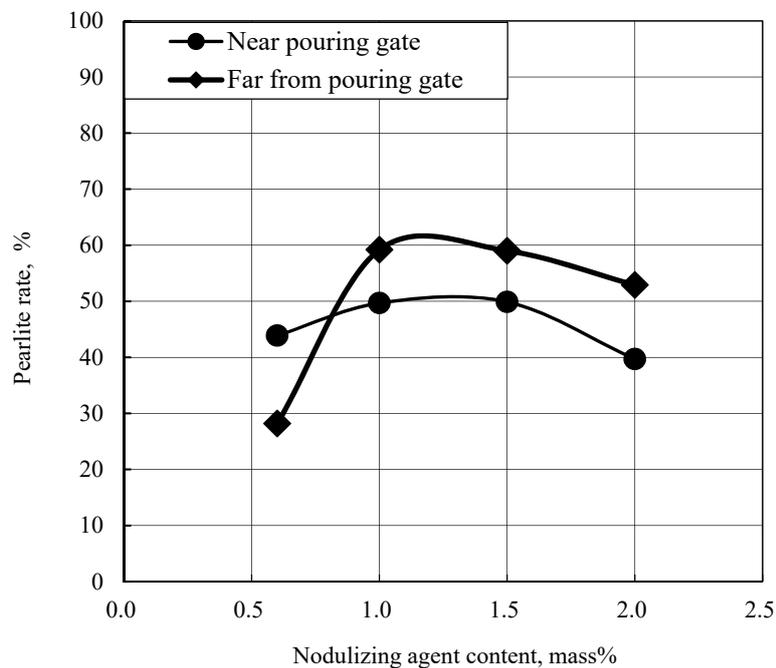


Fig.4-9 Relationship between nodulizing agent and pearlite rate.

Table 4-6 をみると，残留 Mg 量は球状化剤の添加量の増加によって増加している．このことから，それで球状化剤の添加による組織の変化は残留 Mg 量の観点から説明できる．残留 Mg 量の増加によってチル組織の晶出傾向は大きくなる³⁾．王らは，2mm 薄肉球状黒鉛鋳鉄における残留 Mg 量の増加につれ黒鉛粒数が低下し，チル傾向が大きくなることを報告している．そこでは 15mm の厚肉黒鉛鋳鉄の黒鉛粒数は残留 Mg

の増加とともに増加した。薄肉球状黒鉛鑄鉄の場合には、残留 Mg 量の増加により、MgS などが凝集粗し粗大化することによって、黒鉛の核生成物が溶湯外へスラグとして排出されることで黒鉛粒数が減少するとしている⁴⁾。本実験の黒鉛粒数の変化は王らの 15mm 厚肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数の変化傾向に一致していた。これは肉厚 3mm の場合、溶存酸素復元が起こる前に凝固が終わってないためだと考えられる。

4. 3. 3 熱分析の結果及び回帰分析

鑄造工場での熱分析は主として分析用のカップ鑄型内に塗型状または粒状でテルルを添加して白鉄共晶凝固をさせ CE 値、%C、%Si を推定している。

本研究にはこの手法から得られる冷却曲線データから微分曲線を求め、得られたパラメータと組織の特徴を関連づける。

4. 3. 3. 1 冷却曲線と共晶凝固の関係

球状黒鉛鑄鉄の典型的な冷却曲線と凝固組織の関係を Fig.4-13 に示す。球状黒鉛鑄鉄の冷却曲線は 4 つの区間に分けて考えることができる。まず最初に、凝固過程の初晶反応が現れる。この反応で、過共晶での初晶黒鉛と亜共晶での初晶オーステナイトが晶出する。つぎに、共晶セルの晶出がおこる共晶反応である。この区間には共晶セルの生成と自由成長に対する。つぎに、共晶セル境界の形成で、共晶セルが互いに繋がって成長し、それ以降は共晶凝固が終了する。冷却曲線は凝固組織との緊密な関係があるため、冷却曲線データから解析したパラメータは溶湯の性状を表している。

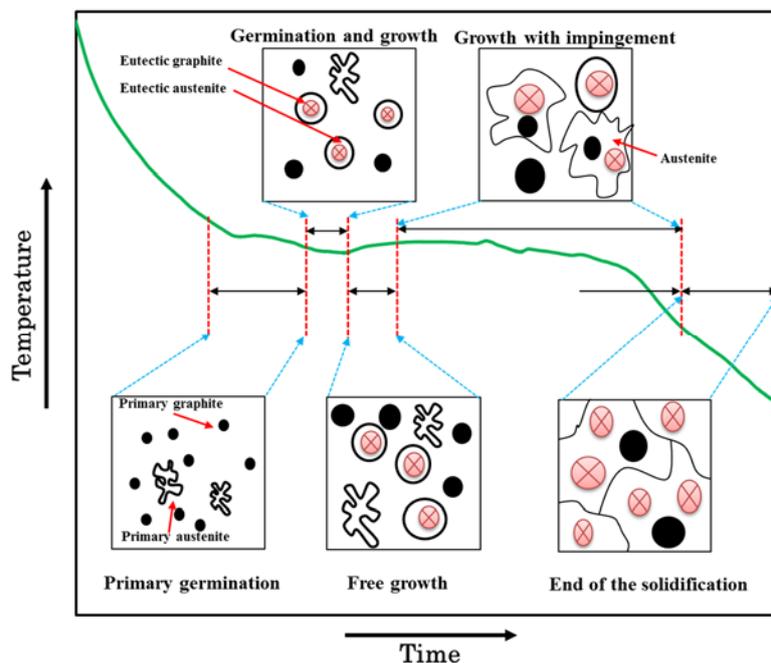


Fig.4-10 Relationship between cooling curve and solidification microstructure.

Fig.4-11 に典型的な冷却曲線と冷却速度曲線及び調査対象のパラメータを示す。各パラメータの Table 4-7 に示す。

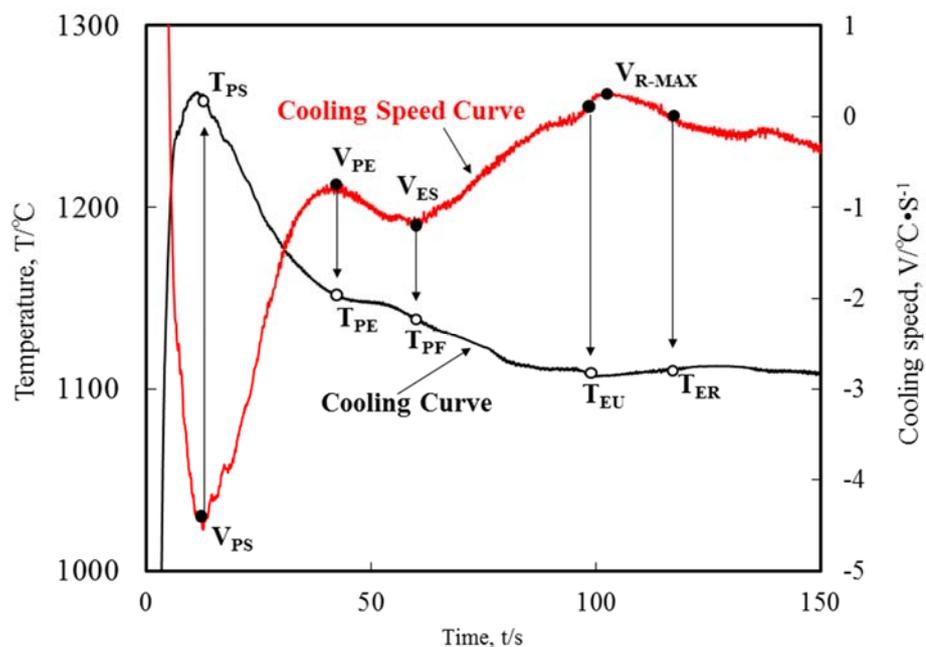


Fig.4-11 Typical temperature and cooling speed of cooling curve and cooling speed curve.

Table 4-7 Typical temperature and cooling speed.

パラメータ	意味
T_{PS}	初晶反応開始温度
T_{PE}	初晶反応平衡温度
T_{PF}	初晶反応終了温度
T_{EU}	共晶反応の最低温度
T_{ER}	共晶反応の最高温度
V_{PS}	初晶開始の冷却速度
V_{ES}	初晶平衡の冷却速度
V_{R-MAX}	再輝反応の最大速度
t_R	再輝反応時間

4. 3. 3. 2 相関性の分析

相関係数は2つの確率変数の間にある線形な関係の強弱を測る指標である。変数 x と変数 y の相関係数 r は(4-1)式で求められる。

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad 4-1$$

s_{xy} は変数 x と変数 y の共分散

s_x は変数 x の標準偏差

s_y は変数 y の標準偏差

n は変数データ (x, y) の総数

x_i と y_i は個々の数値

\bar{x} と \bar{y} は変数 x と変数 y のそれぞれの平均値

相関係数は無次元量で、-1以上1以下の実数に値をとる。相関係数が正のとき確率変数には正の相関が、負のとき確率変数には負の相関があるという。相関係数が0のとき確率変数は無相関であるという。

Table 4-8 と Table4-9 に A, B グループのチル組織が晶出しなかった試料の黒鉛粒数, 炭素当量, シリコン量及び熱分析結果に示す.

Table 4-8 Carbon equivalent CE, Si, graphite nodule counts and thermal analysis results for group A specimens with no chill microstructure.

	GN Nod/mm ²	CE	Si% mass%	t _R s	T _{EU} °C	T _{EE} °C	T _{ER} °C	ΔT °C	T _{EF} °C/s	V _{R-MAX} °C/s	V _{EF} °C/s
A1 上 Cup1	857	4.28	2.7	8.4	1155.9	1160.1	1160	4.5	1090.3	0.39	-2.41
A2 下 Cup1	912	4.55	2.65	37.3	1156.5	1160.8	1163	6.6	1087.7	0.4	-2.32
A3 上 Cup1	1358	4.63	3.13	18.6	1155.6	1160.4	1161	5.1	1084.8	0.26	-2.3
A3 下 Cup1	1345	4.63	3.13	18.6	1155.6	1160.4	1161	5.1	1084.8	0.26	-2.3
A4 上 Cup1	878	4.3	2.92	9.9	1155	1158.7	1159	4.1	1083	0.34	-2.32
A4 下 Cup1	1180	4.3	2.92	9.9	1155	1158.7	1159	4.1	1083	0.34	-2.32
A1 上 Cup2	857	4.28	2.7	6.9	1148.6	1153.4	1154	5.1	1067.6	0.56	-2.33
A2 下 Cup2	912	4.55	2.65	19	1154.2	1155.3	1162	7.8	1077.7	0.55	-2.38
A3 上 Cup2	1358	4.63	3.13	7.8	1159.8	1161.5	1163	3.2	1041.9	0.29	-4.28
A3 下 Cup2	1345	4.63	3.13	7.8	1159.8	1161.5	1163	3.2	1041.9	0.29	-4.28
A4 上 Cup2	878	4.3	2.92	29.4	1156.2	1161.3	1161	4.8	1085.5	0.28	-2.46
A4 下 Cup2	1180	4.3	2.92	29.4	1156.2	1161.3	1161	4.8	1085.5	0.28	-2.46

Table 4-9 Carbon Equivalent CE, Si, graphite nodule counts and thermal analysis results of group B specimens with no chill microstructure.

	GN Nod/mm ²	CE	Si% mass%	t _R s	T _{EU} °C	T _{EE} °C	T _{ER} °C	ΔT °C	T _{EF} °C/s	V _{R-MAX} °C/s	V _{EF} °C/s
B1下 Cup1	920	4.43	2.75	13.5	1110	1112.3	1113	2.5	1013	0.26	-1.62
B2下 Cup1	987	3.91	2.88	12.4	1146.3	1149.5	1150	3.5	1057.1	0.25	-1.97
B3上 Cup1	1104	4.55	2.65	37.3	1156.5	1160.8	1163	6.6	1087.8	0.4	-2.32
B3下 Cup1	912	4.55	2.65	37.3	1156.5	1160.8	1163	6.6	1087.8	0.4	-2.32
B4上 Cup1	1049	4.18	2.72	4.1	1154.7	1155.1	1156	1.2	1082.7	0.08	-2.36
B4下 Cup1	1224	4.18	2.72	4.1	1154.7	1155.1	1156	1.2	1082.7	0.08	-2.36
B1下 Cup2	920	4.43	2.75	0.6	1109.4	1110.2	1111	1.5	1067.3	0.31	-1.46
B2下 Cup2	987	3.91	2.88	2.8	1140.8	1143.3	1144	3	1069.8	0.37	-2.24
B3上 Cup2	1104	4.55	2.65	19	1154.2	1155.3	1162	7.8	1077.7	0.55	-2.38
B3下 Cup2	912	4.55	2.65	19	1154.2	1155.3	1162	7.8	1077.7	0.55	-2.38
B4上 Cup2	1049	4.18	2.72	3.9	1152.2	1156.5	1157	4.7	1081.4	0.23	-2.66
B4下 Cup2	1224	4.18	2.72	3.9	1152.2	1156.5	1157	4.7	1081.4	0.23	-2.66

Chaudrari らは初晶温度に及ぼすマグネシウムの影響を調査している⁵⁾. Mg系球状化剤を処理した球状黒鉛鑄鉄の溶湯はCE値が4.2から4.6までが変わるとき, 過共晶組成にかかわらず, 初晶オーステナイトが晶出し, 初晶反応がCEカップの冷却曲線に現れることを示した. また, このCE値の変化領域には初晶反応と共晶反応が同時に起こる可能性もある. Table4-5とTable4-6に示すように, グループAとグループBのCE値が4.2から4.6までに変化している. CEカップから得られた球状化処理後の冷却曲線は過共晶組成で初晶温度が出ており(Fig.4-12(A)), 初晶反応と共晶反応が判別できないように同時に起こりうるのもある(Fig.4-12(B)). これはChaudrariらの研究結果に一致している. そのため, 熱分析の結果を比べる時, 初晶反応に関するデータと共晶反応開始のデータは全部の試料で比べることができない. 従って, 本研究には共晶反応の熱分析データだけを用いて比較する. 共晶反応時間は共晶開始時間と初晶開始時間と判別できない場合があるため, 再輝反応時間(t_R)を用いて比較することになった.

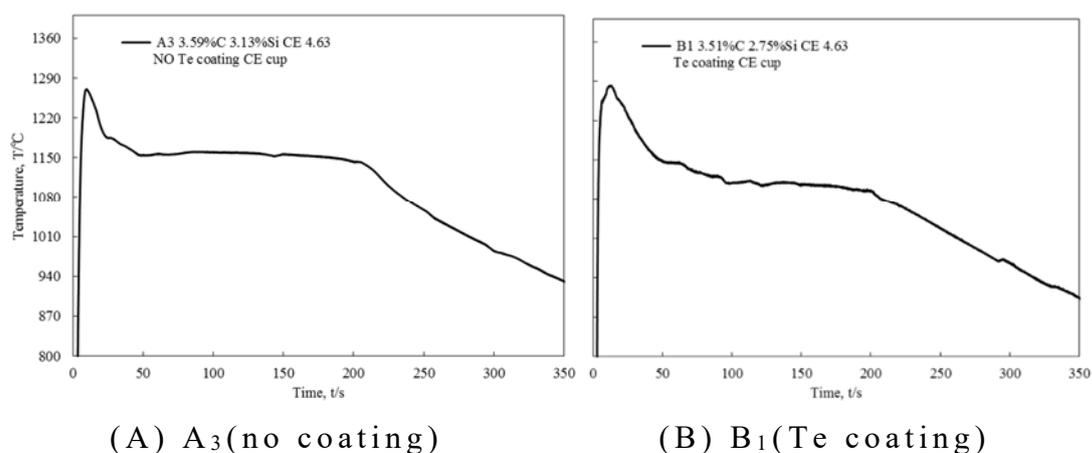


Fig.4-12 Cooling curves of A₃ and B₁ specimens.

黒鉛粒数には凝固過程のパラメータと関係が有るだけではなく，化学組成にも関係がある．Table 4-10 と 4-11 にはグループ A とグループ B の試料の黒鉛粒数と熱分析データ及び化学組成の相関係数の計算結果を示す．

Table.4-10 Relevant between graphite nodule count, thermal analysis results and chemical composition for group A specimens with no chill microstructure.

	GN	CE	Si%	t _R	T _{EU}	T _{EE}	T _{ER}	ΔT	T _{EF}	V _{R-MAX}	V _{EF}
GN	1.00										
CE	0.66	1.00									
Si%	0.87	0.49	1.00								
t _R	-0.17	0.06	-0.23	1.00							
T _{EU}	0.55	0.51	0.56	0.09	1.00						
T _{EE}	0.50	0.30	0.58	0.33	0.86	1.00					
T _{ER}	0.38	0.61	0.28	0.39	0.89	0.72	1.00				
ΔT	-0.45	0.09	-0.66	0.56	-0.43	-0.46	0.03	1.00			
T _{EF}	-0.45	-0.45	-0.43	0.52	-0.40	-0.06	-0.18	0.51	1.00		
V _{R-MAX}	-0.66	-0.25	-0.82	-0.15	-0.69	-0.89	-0.47	0.59	0.04	1.00	
V _{EF}	-0.53	-0.48	-0.51	0.39	-0.69	-0.39	-0.46	0.60	0.93	0.29	1.00

Table.4-11 Relevant between graphite nodule count, thermal analysis results and chemical composition for group B specimens with no chill microstructure.

	GN	CE	Si%	t _R	T _{EU}	T _{EE}	T _{ER}	ΔT	T _{EF}	V _{R-MAX}	V _{EF}
GN	1.00										
CE	-0.22	1.00									
Si%	-0.14	-0.87	1.00								
t _R	-0.21	0.64	-0.55	1.00							
T _{EU}	0.49	-0.04	-0.36	0.34	1.00						
T _{EE}	0.48	-0.04	-0.35	0.37	1.00	1.00					
T _{ER}	0.45	0.04	-0.41	0.41	0.99	0.99	1.00				
ΔT	-0.07	0.57	-0.58	0.71	0.49	0.51	0.59	1.00			
T _{EF}	0.43	0.08	-0.42	0.18	0.78	0.77	0.77	0.33	1.00		
V _{R-MAX}	-0.39	0.57	-0.35	0.56	0.08	0.09	0.19	0.84	0.08	1.00	
V _{EF}	-0.59	0.10	0.35	-0.10	-0.89	-0.90	-0.88	-0.44	-0.70	-0.01	1.00

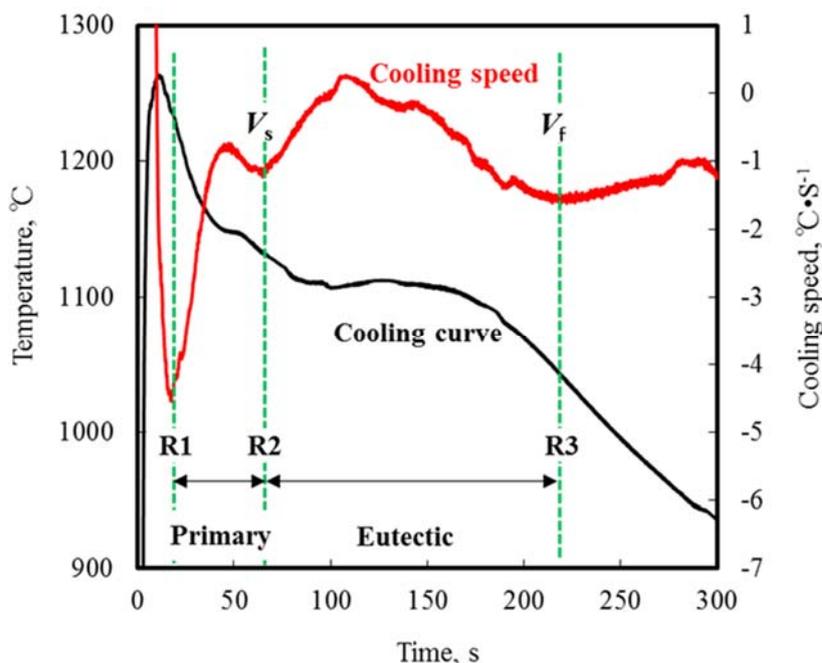
Table 4-10 でチル組織が無いの試料の黒鉛粒数と化学組成の Si 含有量及び CE 値との相関係数は 0.66, 0.87 であった。そこで組成の Si 含有量及び CE 値と黒鉛粒数と高い相関性があることがわかる。共晶凝固の熱分析データには共晶平衡の時の冷却速度 V_{R-MAX} と黒鉛粒数の相関係数が最も高い(-0.66)。また, V_{R-MAX} と Si 含有量の相関係数は-0.82 であった。 V_{R-MAX} と CE 値の相関係数は-0.25 である。再輝反応の最大速度 (V_{R-MAX}) は黒鉛粒数及び化学組成の Si 含有量と間には相関性があるが, CE 値との間には相関性がないことがわかる。

Table 4-11 に示すグループ B の試料には黒鉛粒数と化学組成の Si 含有量と CE 値と間には相関性がなくて, 熱分析のデータの中に共晶凝固終了の冷却速度と相関性は-0.59 であった。

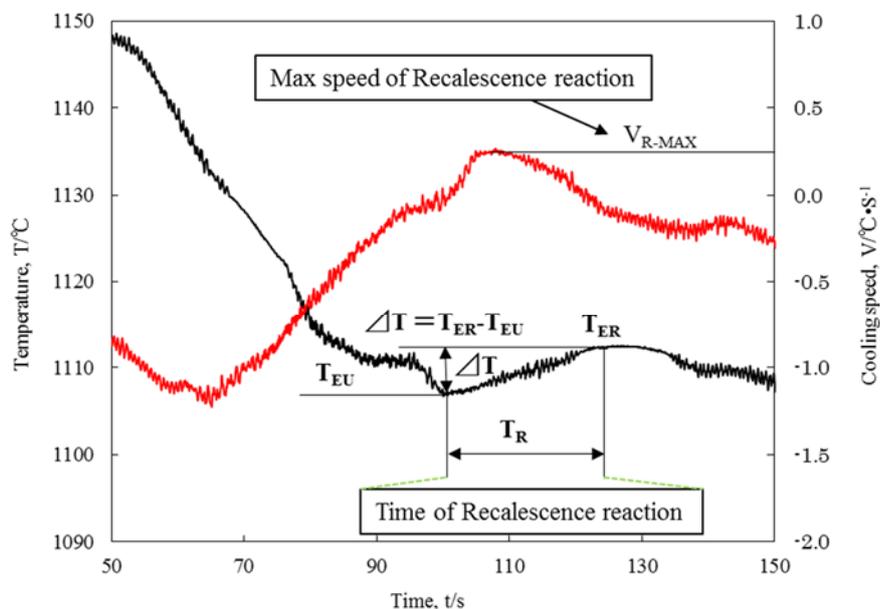
4. 3. 3. 3 再輝反応と再輝反応速度の最大値

グループ A の熱分析結果の再輝反応速度の最大値と黒鉛粒数と相関性あることがわかった。Fig.4-15(a)には再輝反応が冷却曲線と冷却速度曲線の位置を示す再輝反応に関する部分を拡大したものを Fig.4-15(b)に示す。球状黒鉛鑄鉄の安定系共晶反応は黒鉛共晶温度(1154°C)に至ると, 共晶反応が起こる。しかし, 実際の凝固過程では過冷によって, 黒鉛共晶温度より低い温度で共晶反応が起こる。過冷によって共晶温度以下になった温度が上昇に転ずることを「再輝」と呼ばれる。再輝反応が始まると, 凝固潜熱による発熱と周囲への放熱が平衡になり, その後凝固潜熱による発熱が周囲への放熱より高くなって, 冷却速度がマイナスからゼロに反転する。凝固

の進行により，固体の熱伝導率が高いため周囲への放熱が多くなって，再び発熱と放熱が平衡になる時，再輝反応の速度が最大になる．この時の冷却速度を V_{R-max} としている．



(a) Cooling curve and cooling speed curve.



(b) Recalescence reaction

Fig. 4-15 Recalescence reaction and max speed of recalescence reaction.

4. 3. 3. 4 重回帰分析

堀江らの研究により薄肉黒鉛鑄鉄のチル組織を抑制するために臨界黒鉛粒数が報告されている¹⁾。この臨界黒鉛粒数が鑄物の肉厚また冷却速度に依存している。鑄物の冷却速度が速ければ速いほどそれに対する臨界黒鉛粒数が多くなる。鑄物の黒鉛粒数はこの臨界粒数を超えるとチルの晶出を抑制することができる。逆にになるとチル組織が晶出する。

接種剤と球状化剤で溶湯処理を行う際、晶出する黒鉛粒数を予測することができれば、堀江らのチル臨界黒鉛粒数と比較することによってチル組織が無い薄肉球状黒鉛鑄鉄の溶製が可能になると考えられる。そこで、鑄物の黒鉛粒数と相関性がある熱分析パラメータ間の回帰式から黒鉛粒数の予測を試みる。

グループ A の試料でチル無し薄肉試料の黒鉛粒数と変数 CE 値、 Si 含有量及び V_{R-MAX} は相関性があった。重回帰分析でその関係を求める。重回帰分析方法は変数と変数との相関性がないことが要求されている。Table 4-10 により Si 含有量と V_{R-MAX} の相関係数は -0.82 であった。高い相関性があるため、回帰分析で Si 含有量の変数を使用できない。そこでグループ A の CE 値と V_{R-MAX} を変数として回帰分析した。グループ A の薄肉黒鉛粒数と変数 CE 値及び V_{R-MAX} の回帰分析結果を Table 4-12 に示す。重相関係数 R は 0.84 であることで変数と黒鉛粒数の相関性が高いことがわかる。有意 F 値は回帰関係あるいはモデルの有意性を表す。グループ A の回帰モデルの有意 F 値は 0.004 である。有意値 0.01 よりかなり小さいため、回帰モデルが高度に有意であることがわかる。

Table.4-12 Multiple regression analysis results for graphite nodule count, CE and V_{R-MAX} for group A specimens with no coating.

	係数	P-値	
切片	-1728	0.188	重相関R=0.84
CE値	723	0.02	有意F=0.004
V_{R-MAX}	-1129	0.02	重決定R ² =0.7

回帰係数の検定は P 値で判断した。Table 4-12 により， CE 値及び V_{R-MAX} の係数の P 値は 0.05 より小さいことから有意であることがわかる。切片の P 値は 0.188 である。この値は 0.05 よりかなり大きい。このため，切片の係数が有意であるということとはできない。これは標本の数が少ないためと考えられる。3mm の薄肉球状黒鉛鑄鉄の回帰関係を(4-2)式に示す。

$$GN = -1728 + 723CE - 1129V_{R-MAX} \quad 4-2$$

GN : 薄肉黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数

CE : 接種後の溶湯の CE 値 (CE 値 = $C_{mass}\% + 1/3S_{imass}\%$)

V_{R-MAX} : 接種後の溶湯で溶製される CE カップによる冷却凝固過程の再輝反応の最大冷却速度

この式より，溶湯の CE 値が高い方で黒鉛粒数が多くなり， V_{R-MAX} 値が大きいほうが黒鉛粒数は少なくなることがわかる。薄肉球状黒鉛鑄鉄の溶製には過共晶組成が多く用いられているが，高い CE 値でチル組織の晶出を抑制していることとも

この式の傾向と一致している。D.M. Stefanescu⁶⁾は亜共晶球状黒鉛鑄鉄の球状化率と V_{R-MAX} の関係を調査している。彼らは V_{R-MAX} の増加により球状化率が低下することを示した。本研究のグループ A の CE 値は亜共晶から過共晶まで変化させている。球状化率は V_{R-MAX} とマイナス相関がある。 V_{R-MAX} は冷却曲線から直接読み込むことができない。そのため温度の時間微分から冷却速度と時間の関係が得る。しかし、その処理は時間がかかる。Table 4-10 により、グループ A の熱分析結果から共晶反応の平衡温度 T_{EE} は V_{R-MAX} と強い相関性があった。その相関係数は -0.89 である。 T_{EE} は冷却曲線から直接読み込むことが出来るため、 V_{R-MAX} を T_{EE} で示すことができると考えられる。 V_{R-MAX} と T_{EE} の回帰分析結果は Table 4-13 に示す。有意 F 値と切片及び変数 T_{EE} の P 値はすべて 0.0001 以下である。そのため、モデルと係数は統計的には有意であることがわかる。(4-3)式に V_{R-MAX} と T_{EE} の関係を示す。

$$V_{R-MAX} = 42 - 0.036 T_{EE} \quad 4-3$$

(4-3)式を(4-2)式に代入することによって、黒鉛粒数を CE 値と T_{EE} で推測する(4-4)式が得られる。

$$GN = -49146 + 723CE + 41T_{EE} \quad 4-4$$

Table 4-13 Regression analysis results between V_{R-MAX} and T_{EE} for group A specimens with no coating.

	係数	P-値	
切片	42	0.0001	重相関R=0.89 有意F=0.0001 重決定 係数R ² = 0.79
T_{EE}	-0.036	0.0001	

グループ B の黒鉛粒数との回帰分析結果を Table 4-14 に示す。モデルの有意 F 値と係数の有意 P 値がすべて 0.05 より低い。したがって、モデルと回帰係数は統計的に有意と判断できる。しかし、回帰結果の中に相関係数と決定係数はそれぞれ 0.58 と 0.34 となった。この値は 1 に近づけば近づくほど当てはまりが良い。B グループの回帰結果は、実の黒鉛粒数の有効値の 50%以下と解釈される。そのため、B グループの球状化剤の添加量による変化は、化学組成と熱分析結果から溶湯性状を把握することが難しいといえる。しかし、球状化処理を行った溶湯は黒鉛粒数と凝固終了の冷却速度と高い相関性があることがわかる。S.Charoenvilalsiri らは、熱分析結果と黒鉛の形状についてのパラメータの相関性を調査した¹⁶⁾。黒鉛形状と高い相関性がある変数の一つは凝固終了の冷却速度である。これは本実験の結果と一致していた。

Table 4-14 Regression analysis results between V_{R-MAX} and graphite nodule count for group B specimens with no coating.

	係数	P-値	
切片	629	0.0005	重相関R=0.58
V_{SF}	-181	0.004	有意F=0.04 重決定係数R ² = 0.34

4. 3. 3. 5 薄肉球状黒鉛鑄鉄の溶湯の評価方法

V_{R-MAX} は相関分析で薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数と強い相関があることが分かった。 V_{R-MAX} の実験値を用いて、回帰式から薄肉黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数を予測することができると考えられる。球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化は晶出する黒鉛粒数で判定で

きる．黒鉛粒数が冷却速度に対する臨界黒鉛粒数を超えると，完全に黒鉛化組織が得られる．臨界黒鉛粒数を超えないと，チル組織が晶出して，ある程度黒鉛化になる組織が得られる．堀江¹⁾らの経験式にから，冷却速度から臨界黒鉛粒数を求めるところができる．本研究の回帰式から予測した黒鉛粒数と臨界黒鉛粒数を比較して，溶湯の黒鉛化能力を評価できると考えられる．溶湯の黒鉛化能力を評価する方法として Fig.4-16 の判定プロセスを提案する．

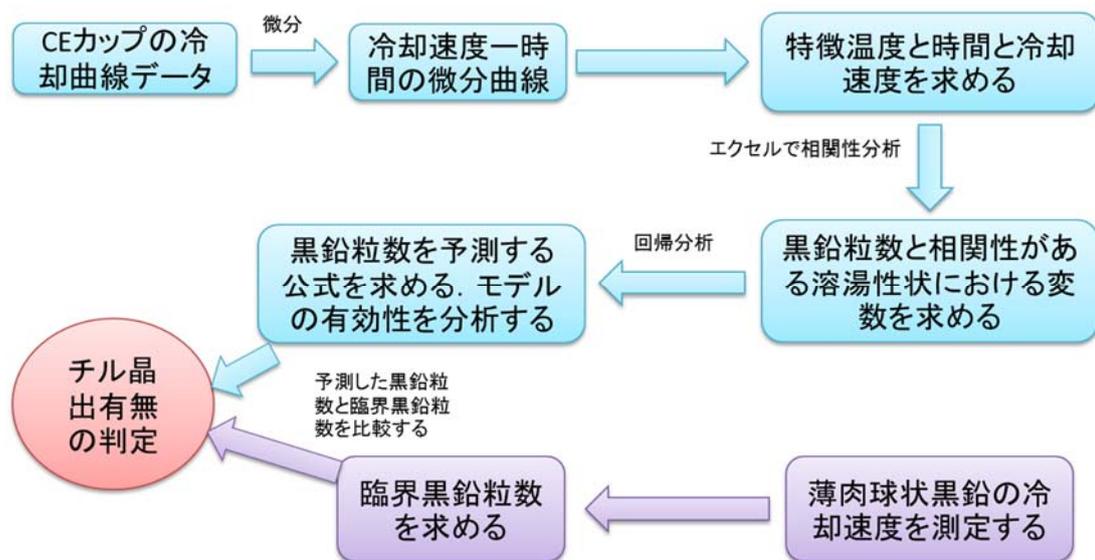


Fig.4-16 Valuable method of metal melt for thin wall ductile cast iron.

4. 3. 3. 6 V_{R-MAX} と黒鉛晶出と接種効果の関係

再輝反応の最大速度と組成の関係を Fig.4-17 に示す．炭素量の増加に伴い V_{R-MAX} は小さくなった．また，けい素量が 3.6% を超えると V_{R-MAX} は大きくなる傾向を示した．

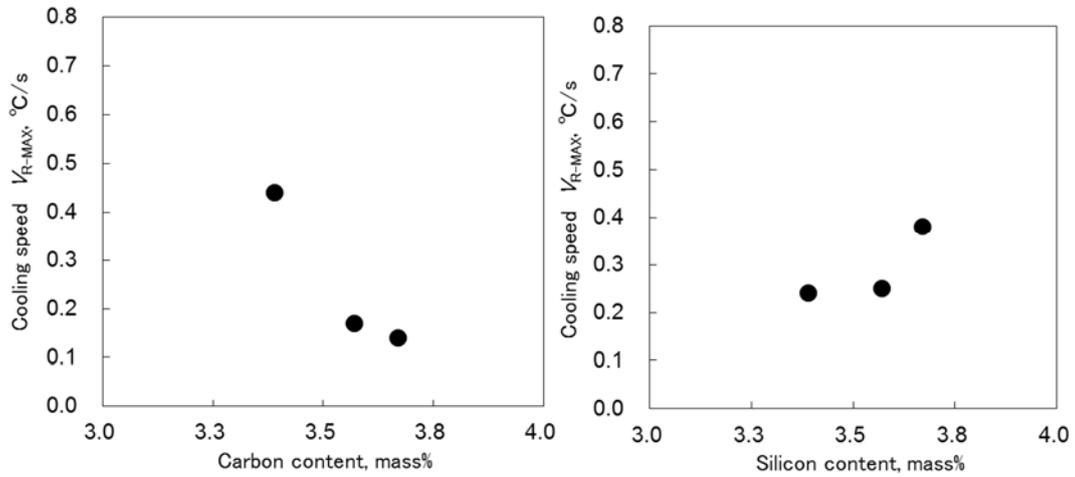


Fig.4-17 Relationship between max speed of recalescence reaction and chemical composition.

Fig.4-18 に示すように、 V_{R-MAX} が小さい時、共晶最低温度が高く、黒鉛粒数が多くなった。一方、 V_{R-MAX} が大きい時、共晶最低温度が低くなり、黒鉛粒数が減少した。黒鉛粒数が多い場合、共晶反応初期の黒鉛核の発生が多くなっていると仮定するならば、核発生に伴う凝固潜熱の増大が共晶反応の最低温度を高くしていると考えられる。

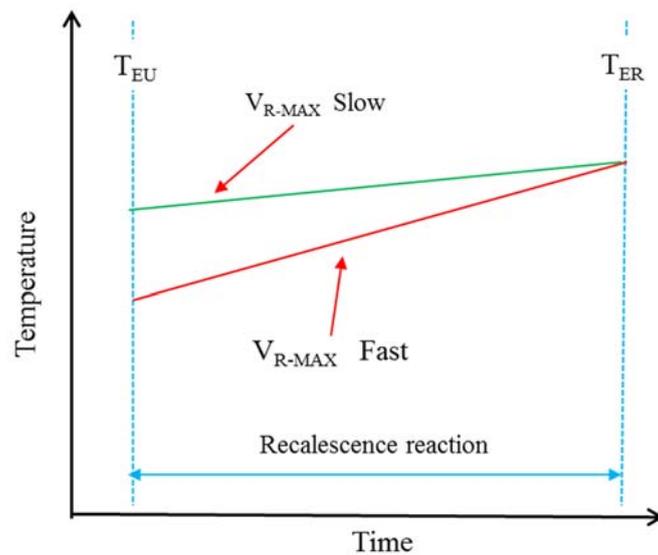


Fig. 4-18 Influence of T_{EU} on max speed of recalescence reaction.

黒鉛の成長過程になると，黒鉛の粒数に関わらず，黒鉛の拡散面積がほぼ一定になり，黒鉛全体の成長の速度と成長による凝固潜熱がほぼ一定になる．そのため，共晶反応の最高温度となる時間がほぼ同じになると考えられる．黒鉛粒数が多い場合に共晶反応の最低温度が高いため，再輝反応の勾配が小さくなったと考えられる．

Fig. 4-19 に再輝反応の最大速度と接種効果の関係を示す．過剰な接種剤の添加は，再輝反応の最大速度を大きくし，黒鉛粒数が減少した．接種効果が最も良く得られる臨界再輝反応の最大速度は $0.2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ であった．この臨界速度は凝固速度によって変化するため，相対的な指標であり，同一鑄造品の溶湯性状の判定は有効であると考えられる．

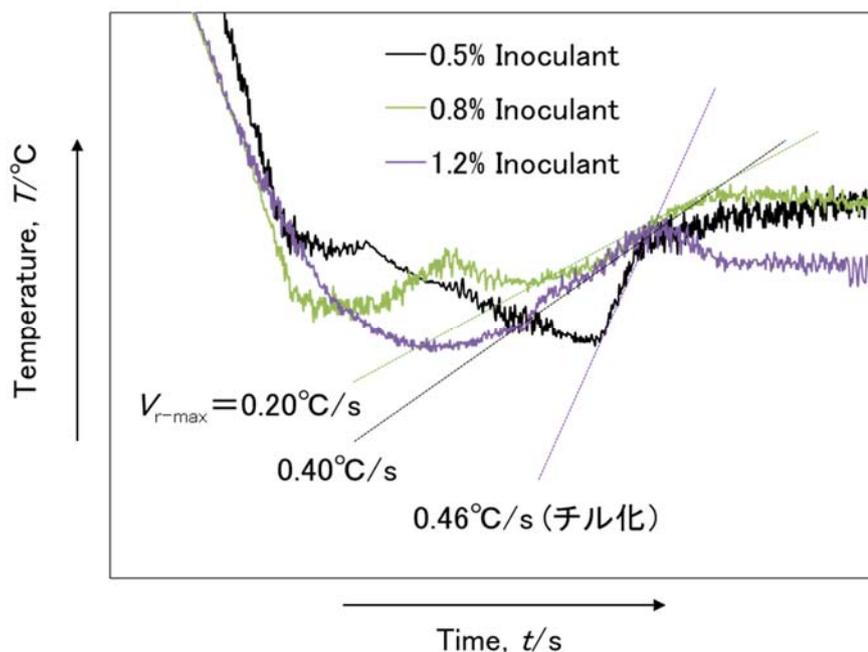


Fig.4-19 Relationship between max speed of recalescence reaction and effect of inoculation.

4. 4 結論

肉厚 3mm の薄肉球状黒鉛鑄鉄を溶製し，球状化剤と接種剤の添加量を変化させ，ミクロ組織に与える影響を調べた．冷却曲線から微分曲線を求め，熱分析による黒鉛粒数の新しい予測方について検討した．結果を以下に示す．

- (1) 接種剤は薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数と冷却速度の依存性を低下する効果がある．また，この依存性を最低にする添加量が存在する．本研究の条件でその最適な添加量は 0.08mass% である．
- (2) 接種剤の添加量は 0.08mass% を超えると，3mm 板試験片のミクロ組織が完全に黒鉛化にすることができる．一方，球状化剤の添加の場合は添加量が 1.5mass% 以上にする必要である．
- (3) 接種剤の添加量による溶湯性状から最後の黒鉛粒数の予測することが可能である．また，溶湯性状と黒鉛粒数の回帰式で表すことができ，予測される黒鉛粒数とチル臨界粒数と比較することで，溶湯の黒鉛化を判定することができる．

$$GN = -1728 + 723CE - 1129V_{R-MAX}$$

GN：薄肉黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数

CE：接種後溶湯の CE 値 (CE 値 = $C_{mass\%} + 1/3S_{imass\%}$)．

V_{R-MAX} ：接種後の溶湯で溶製される CE カップによる冷却凝固過程の再輝反応の最大冷却速度

- (4) 再輝反応の最大速度を用いて，接種の効果を判定することができる．

参考文献

- (1) 堀江皓，宫手敏男，齐藤実，小綿利憲：鑄造工学 56 (1984) 491
- (2) 堀江皓，小綿利憲：鑄物，60 (1988) 173
- (3) 永吉英昭，今西幸平：鑄造工学 68(1996)631
- (4) 王麟，桃野正：鑄造工学 78(2006)357
- (5) M.D.Chaudhari, R.W.Heine, C.R.Loper: AFS Transactions, 74-96 P431
- (6) D.M. Stefanescu, F.Martinez, I.G.Chen: AFS, Transactions, 83-16, P205.

第 5 章 薄肉球状黒鉛鑄鉄の衝撃特性に及ぼす 黒鉛粒数の影響

5. 1 緒言

球状黒鉛鑄鉄は片状黒鉛鑄鉄に比べてその黒鉛の形状が球状であるため、基地と黒鉛との界面における応力集中効果が小さく良い引張強度とじん性を持っている。さらに黒鉛鑄鉄の基地組織は熱処理、組成調整と鑄造過程のコントロールにより高じん性を持っているフェライトから高強度を持っているパーライトまで変わることができる。

薄肉黒鉛鑄鉄は冷却速度が非常に速いため、黒鉛粒数が多くチル化傾向が高い。これは薄肉球状黒鉛鑄鉄の特徴である。球状黒鉛鑄鉄のチル組織の晶出を抑制するために、十分な黒鉛粒数は必要である。特に薄肉黒鉛鑄鉄にとって、冷却速度が速いため普通の肉厚の球状黒鉛鑄鉄よりさらに多い黒鉛粒数が必要である。黒鉛粒数もけい素量により 1,000 から 3,000 個/mm²まで広い範囲で変化している。特に衝撃特性に及ぼす黒鉛粒数とけい素量が薄肉黒鉛鑄鉄のような大きな範囲の影響は不明である。Caldera らは黒鉛粒数の増加により上部棚域の衝撃値が明らかに低下し、延性-脆性遷移温度の低下も引き起こすことを報告している¹⁾。しかし、彼らの研究結果は黒鉛粒数が 1,300 から 1,700 個/mm²まで狭い範囲で変化している薄肉黒鉛鑄鉄と黒鉛粒数が 220 と 330 個/mm²を持っている普通な黒鉛鑄鉄と比較するだけである。

けい素含有量と黒鉛粒数に及ぼす上部棚域の衝撃値と動的な破壊メカニズムの影響を評価することである。試験片の破

壊に必要な吸収エネルギーは亀裂発生エネルギーと亀裂伝ばのエネルギーに分かれている。U切欠き試験片は主に亀裂の発生を評価し、V切欠き試験片は主に亀裂の伝ばを評価している。従って、本研究はU切欠きとV切欠き衝撃試験片を用いて、計装化衝撃実験機で衝撃破壊試験を行う。

5. 2 実験方法

供試材の溶製条件は第2章と同一である。

鑄造したY-block試験片をFig.5-1に示す。試験片はFig.5-2の熱処理パターンによってフェライト化焼鈍を施した。

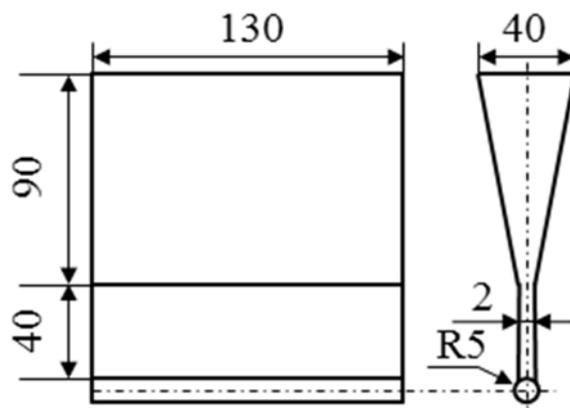


Fig.5-1 Dimension of Y-block specimen with

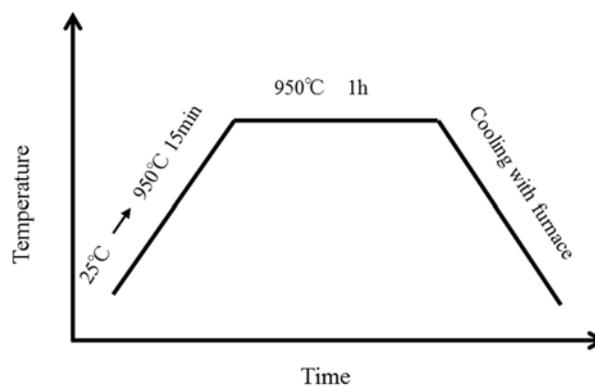


Fig.5-2 Annealing heat-treatment cycle.

熱処理後に $1.5 \times 10 \times 55\text{mm}$ に機械加工して 2mm の U 溝切欠き試験片 (Fig.5-3(a)) と V 溝切欠き試験片 (Fig.5-3(b)) を製作した。衝撃試験は Fig.5-4 に示すような容量 4J の計装化衝撃試験機を使用し、試験環境は室温、大気中である。

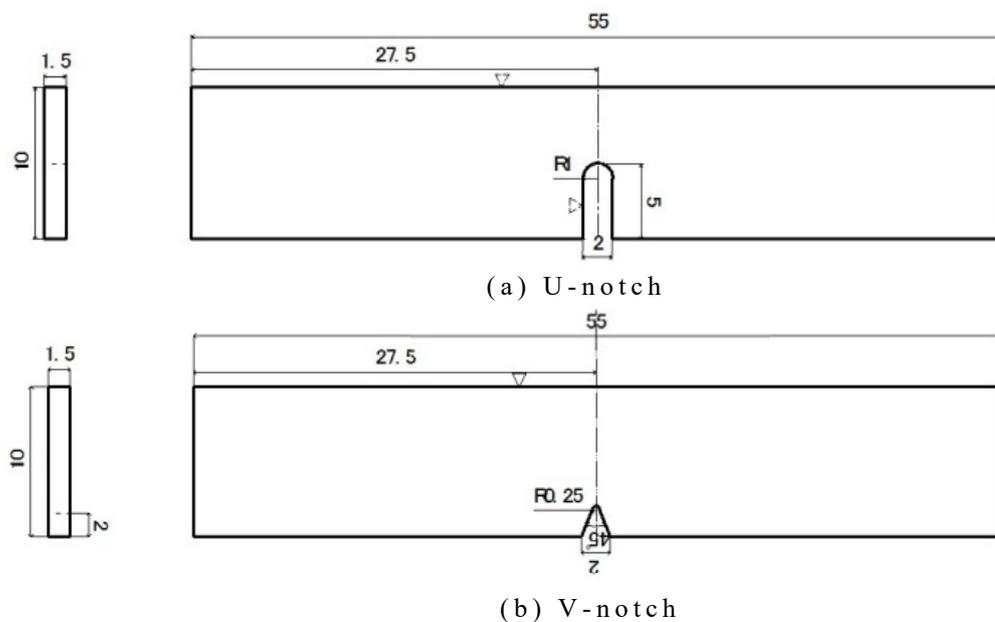


Fig.5-3 Dimensions of small sharp impact specimens.
(a) U-notch (b) V-notch.



Fig.5-4 Machine for impact test

5. 3 実験結果及び考察

5. 3. 1 供試材の組成及びミクロ組織

Table 5-1 に発行分光分析によって得られた供試材の化学組成及び CE 値を示す. けい素含有量は 2.16% から 4.48% までに変化している. また, けい素量を一定で, 炭素量によって CE 値が亜共晶組成から過共晶組成まで変化している. 比較材として連続鋳造した FCD400 及び FCD600 を実験に供した.

Table 5-1 Chemical composition of Y-block specimens. (mass%)

Number	C	Si	P	S	Mn
A	3.36	2.16	0.060	0.014	0.20
B	3.49	2.61	0.060	0.015	0.20
C	3.64	2.99	0.060	0.018	0.23
D	3.51	3.33	0.060	0.020	0.28
E	3.08	3.66	0.08	0.019	0.21
F	3.50	4.48	0.06	0.013	0.21
FCD400	—	2.2~3.4	0.014	0.004	0.21
FCD600	—	2.2~3.4	0.009	0.039	0.20

Table 5-2 に画像解析による組織解析結果を示す.

Table 5-2 Graphite and matrix characterization for different specimens.

Number	Nodule count (Nod/mm ²)	Average grain diameter (µm)	Pearlite area rate (%)
A	1028	11.6	0
B	2576	8.0	0
C	2214	7.5	0
D	2382	8.4	0
E	2066	9.6	0
F	3218	6.2	0
FCD 600	543	17.6	46.8

Fig.5-5 に光学顕微鏡写真を示す。薄肉球状黒鉛鑄鉄の組織は完全フェライト化しており，黒鉛の球状化率も 80%以上(旧 JIS 基準)になっていた。試料 a, b, d と e の組織には黒鉛の粒数は異なっているが，黒鉛サイズはほぼ同一であった。一方，過共晶組成である試料 c, f 及び FCD400, 600 の組織には初晶黒鉛が成長したと考えられる大きな黒鉛が観察された。また，フェライト化焼鈍により，2 次黒鉛がフェライト結晶粒の境界に沿って晶出していた。比較材の FCD400 と FCD600 に熱処理を施していないため，FCD400 の基地組織は完全なフェライトであるが，FCD600 はブルズアイ組織となっていた。

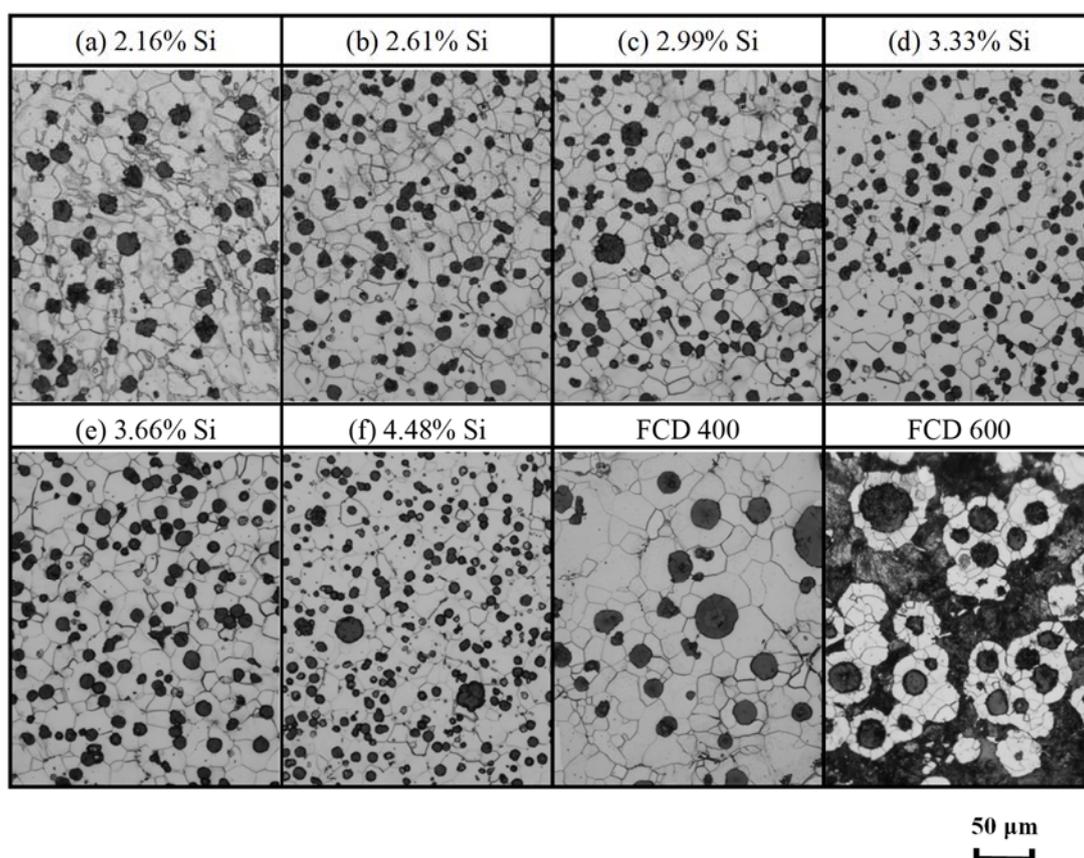


Fig.5-5 Microstructures of specimens with different silicon content.

5. 3. 2 切欠きの影響

鑄鉄衝撃特性は試験片の切欠きの形状に大きな影響を受ける。西らは無溝、U及びV切欠きの衝撃試験片を用いて、フェライト球状黒鉛鑄鉄についての破断特性を調べた²⁾。結果として、無溝試験片がき裂発生特性を、U切欠き試験片は発生と伝ばの両特性を、V切欠き試験片は伝ば特性を、主に測定しているといえる。Fig.5-6には試料EのU及びV切欠き試験片によって得られた計装化シャルピー試験の荷重及吸収エネルギーと変位の関係を示す。

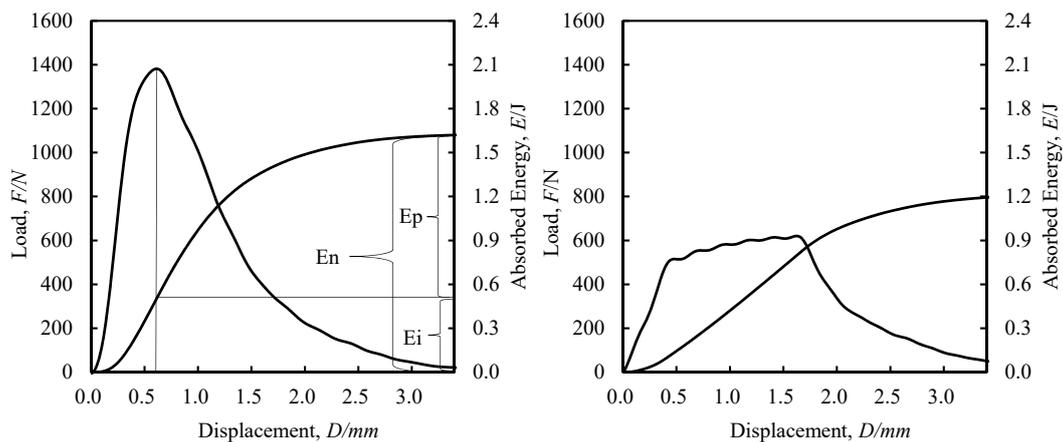


Fig.5-6 Displacement-Load curves of U-notch and V-notch specimens.

U切欠き試験片はV切欠き試験片より最大荷重に至る前に明らかな加工硬化変形が発生していた。最大荷重及び吸収エネルギーはU切欠き試験片よりV切欠き試験片が高い。これはU切欠きの深さはV切欠きより3mm長いのでU切欠き試験片の有効断面積が少ないであるためと考えられる。V切欠きの場合には全吸収エネルギー(E_n)はき裂発生エネルギー(E_i)とき裂伝ばエネルギー(E_p)に分けて検討する。そして、各

U と V の切欠き試験片の全吸収エネルギー (E_n) に対して E_i の占める割合を計算して、U 切欠き (0.62)、V 切欠き (0.29) という平均値を得られた。これから、本実験で用いる V 及び U 切欠き試験片では E_i 、 E_p の破断過程を全部含んでいるが、U 切欠き試験片は発生特性を、V 切欠き試験片は伝ぱ特性を、主に測定していると考えられる。

5. 3. 3 けい素量の影響

V 切欠き試験片

V 切欠き試験片の黒鉛粒数に及ぼすけい素含有量の影響を Fig.5-7 に示す。黒鉛粒数はけい素の増加とともにほぼ増加した。しかし、けい素含有量が 2.99% から 3.66% までに上昇すると黒鉛粒数が約 2,000 個/mm² から 1,700 個/mm² に減少した。これは、d 及び e の試験片の炭素量が c より低いためである。また、けい素量が 4.08% に達すと黒鉛粒数が急に増加して 3,000 個/mm² 以上になった。

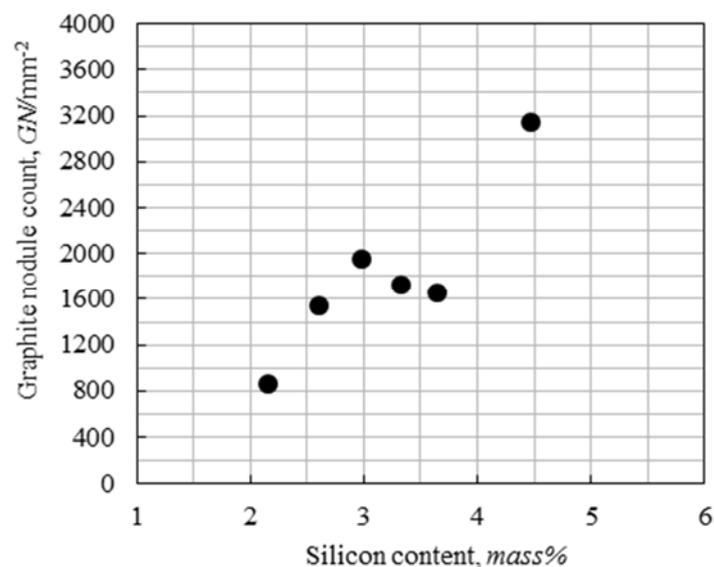


Fig.5-7 Effect of silicon content on graphite nodule count of V-notch specimens.

V切欠き薄肉試験片及び FCD400 と 600 の衝撃値に及ぼすけい素量の影響を Fig.5-8 に示す. V切欠き試験片の衝撃値はけい素の含有量が 3.66%を超えると急に下がった. 試験片 b, c, d 及び f の衝撃値はけい素の増加とともに直線的に低下する傾向が見られた. 試験片 a, b 及び e の衝撃値はけい素量が上がってもほとんど減少せずに $15\text{J}/\text{cm}^2$ 付近の衝撃値となった. FCD400 の衝撃値は, けい素量の変化範囲と同じ薄肉試験片の値より高い値となった. パーライト面積率が約 55% である. FCD600 の衝撃値は, けい素量が 2.16%から 3.66%まで変化したフェライト薄肉黒鉛鋳鉄の衝撃値の範囲に入っていた.

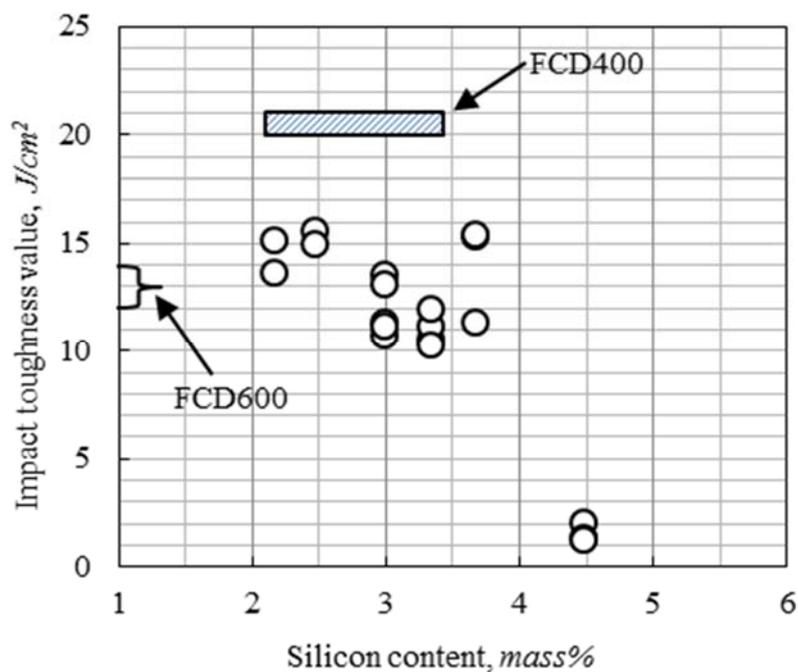


Fig.5-8 Impact toughness value of V-notch specimens plotted against silicon content.

永井らは, けい素はフェライトに固溶されるため, フェライト材ではけい素量の増加につれて引張強さ及び硬さは増加

すると報告している¹⁾。フェライト材の衝撃値に及ぼすけい素の影響に関して、本実験の結果が永井らの結果に一致している。ある温度に対して、衝撃値を急激に減少させるけい素量が存在している。本実験により得た値は 3.66%で、永井らの実験により得た値 3.2%より僅かに高い値であった。けい素の含有量はその臨界値以下に変化すると衝撃値はほぼ一定値となる。

試験片のフェライト基地及び FCD400 と 600 のマイクロビッカス硬さを Fig.5-9 に示す。薄肉試験片では、けい素量の増加とともにビッカス硬さは増加する傾向がみられた。試験片 a, b 及び c と FCD400 のビッカス硬さはほぼ同じ範囲にばらついている。しかし、FCD400 衝撃値は a, b 及び c 試験片の値より高いのは黒鉛粒数と欠陥のためだと考えられる。

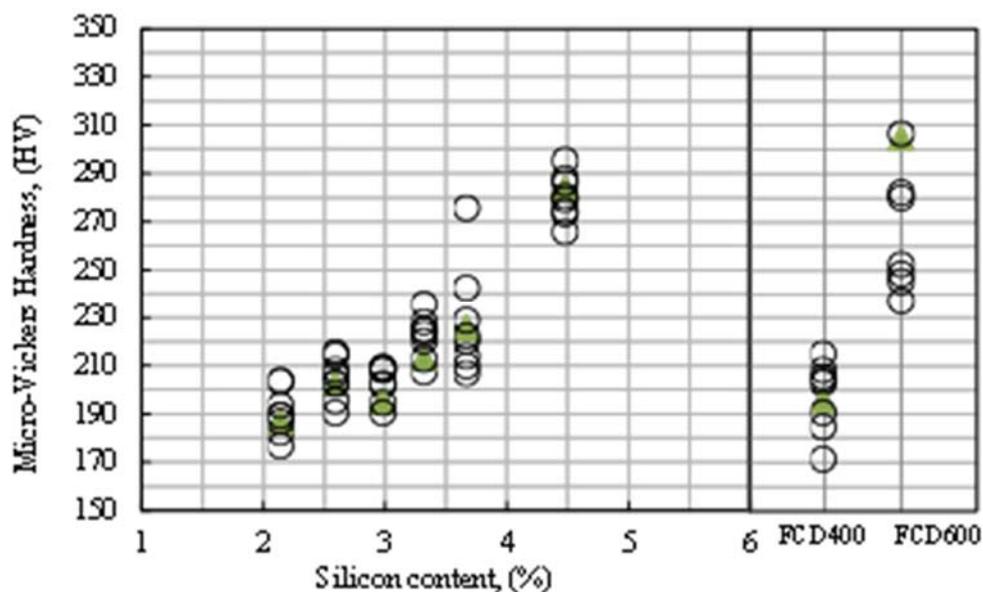


Fig.5-9 Impact toughness values of V-notch specimens plotted against micro-vickers hardness.

塩田らは黒鉛粒数が 50-70 個/mm²でのフェライト材で衝撃値はけい素量とは無関係に一定値をすることを報告している²⁾。本実験では Fig 5-5 で示したように b, c, d 及び e 試験片の黒鉛粒数は 1,600~2,000 個/mm²の狭い範囲でばらついていくことがわかる。e 試験片の衝撃値を除いて、残ってる b, c 及び d 試験片の衝撃値はけい素量の増加により減少する。これは塩田らに報告された通常肉厚のフェライト球状黒鉛鑄鉄の傾向に一致してない。永井らの研究結果により、普通肉厚のフェライト黒鉛鑄鉄には一定温度における吸収エネルギーがある Si 量で急激に低下する。室温の 18℃の場合吸収エネルギーが急激に低下するけい素量が 3.2%付近であることを報告している。本実験結果により薄肉黒鉛鑄鉄の場合のけい素量は 3.66%である。普通の黒鉛鑄鉄のより高い。これは薄肉黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数が高いため、黒鉛が亀裂の伝ぱを抑制する役割を果たしていると考えられる。けい素量は吸収エネルギーを急激に低下させる含有量を超えないと普通肉厚のフェライト黒鉛鑄鉄の衝撃値にほとんど影響しないと考えられる。

荷重及び吸収エネルギー V_s 変位の曲線に及ぼすけい素の影響を Fig.5-10 に示す。最大荷重は薄肉試験片 d の値が他より高いことが分かる。信木らは球状黒鉛鑄鉄では引張強さは最大荷重が高いほど高くなることを報告している^{3,4)}。塩田らの実験結果²⁾によりフェライト材では高い硬度ほど強度も高い。Fig.5-9 により d 試験片のフェライト基地のビッカス硬さは c, e 及び FCD400 のより高い。したがって、d 試料はフェライト基地の強度が高いと予想され、そのために衝撃試験

における最大荷重は高くなったとが考えられる．最大荷重に達する前に最初の加工硬化過程がほとんど見られない．V切欠きが鋭いので塑性変形が起こる前にき裂も発生したと考えられる．最大荷重に達する前の弾性変形の直線の傾きはほぼ一致している．これから見ると，薄肉フェライト黒鉛鑄鉄のヤング率は黒鉛粒数とけい素量と関係なく一定値になると考えられる．薄肉供試材 c, d 及び e の吸収エネルギーはけい素量の増加にしたがって下がった．これはけい素量の増加によって基地硬さが上昇するためと考えられる．FCD400 の吸収エネルギーは他の試験片の値より比較的が高い．これは FCD400 の黒鉛粒数は薄肉試験片と比べて非常に低く，軟質な基地組織の連続性が高いためと考えられる．破壊が終わるまでの変位距離は c と e の値が d の値より長いことがみられる．Fig.5-9 により d のフェライト基地の硬さが高い，黒鉛粒数も多い (Fig.5-7) ためと考えられる．

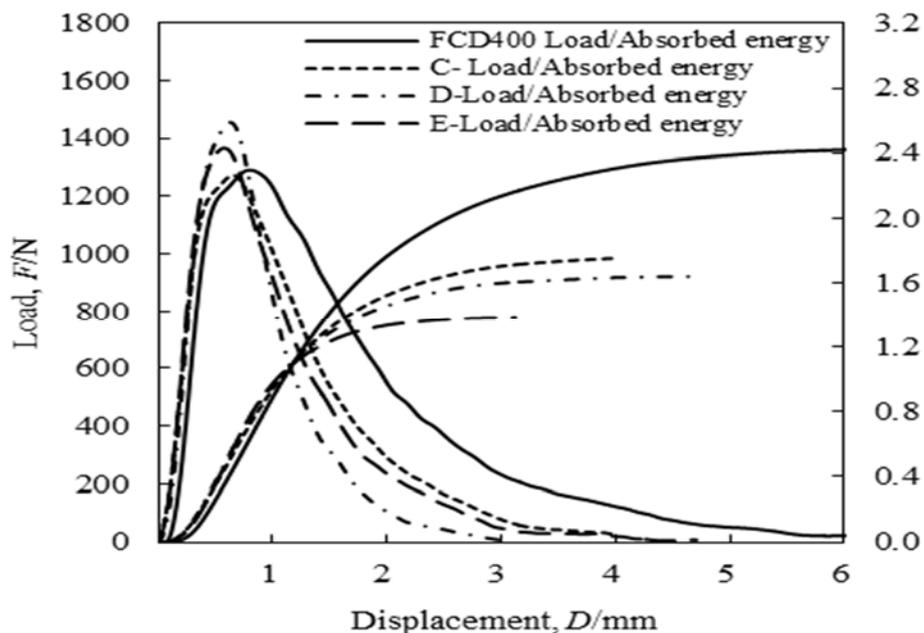


Fig.5-10 Displacement vs load curves for specimens with V-notch.

U切欠き試験片

Fig.5-11 に U 切欠き試験片の黒鉛粒数に及ぼすけい素含有量の影響を示す。けい素量の増加につれて、黒鉛粒数は V 切欠き試験片の傾向と同じように増加していた。試験片 e の場合は炭素量が低いため (Table5-1 に示す) 黒鉛粒数が試験片 b のより低い。したがって、薄肉黒鉛鑄鉄溶湯中のけい素量が高くても、炭素量が不足しているときには黒鉛粒数は低くなる。

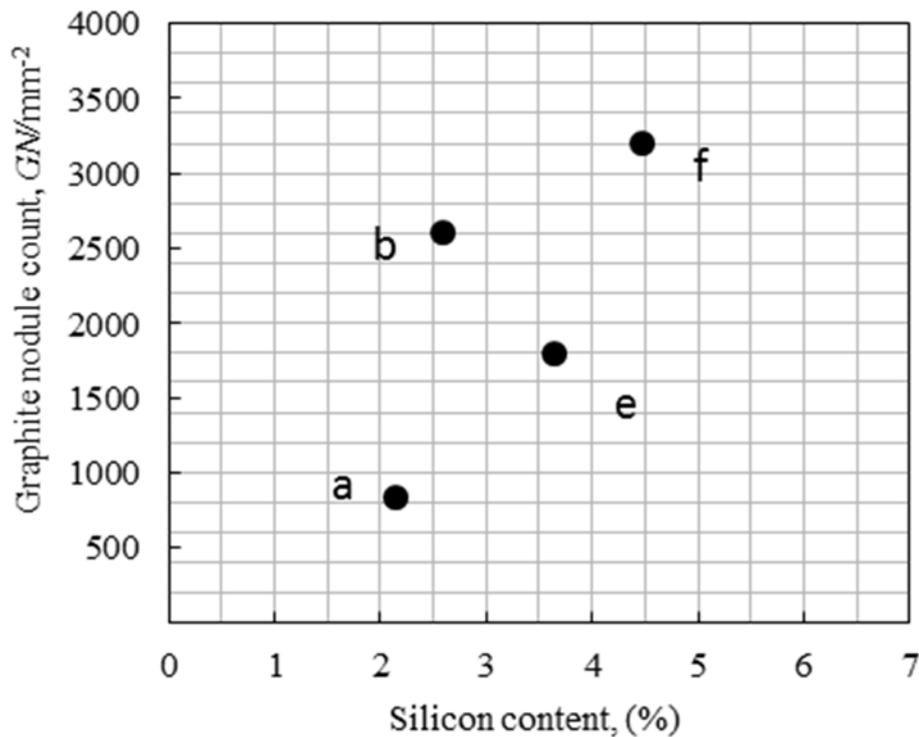


Fig.5-11 Effect of silicon content on graphite nodule count of U-notch specimen.

U 切欠き試験片の衝撃値とけい素量の間を Fig.5-12 に示す。けい素量を 2.16% から 3.66% までに変化させたとき、衝撃値は 13J/cm^2 から 20J/cm^2 の範囲で変化した。けい素量が

3.66%を超えると衝撃値が急激に低下した。試験片 e の衝撃値は最大値となった。

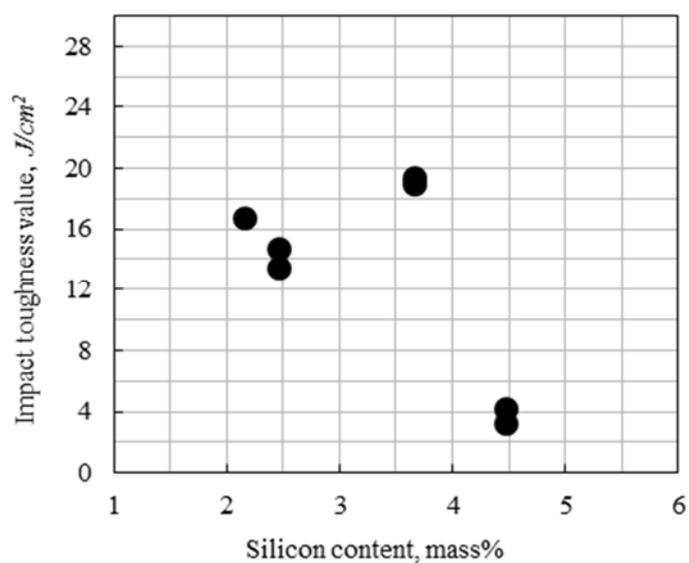


Fig.5-12 Impact toughness value of U-notch specimen plotted against silicon content.

U 切欠き試験片のけい素量とビッカス硬さの変化を Fig.5-13 に示す。ビッカス硬さはけい素量の増加に伴い直線的に増加した。

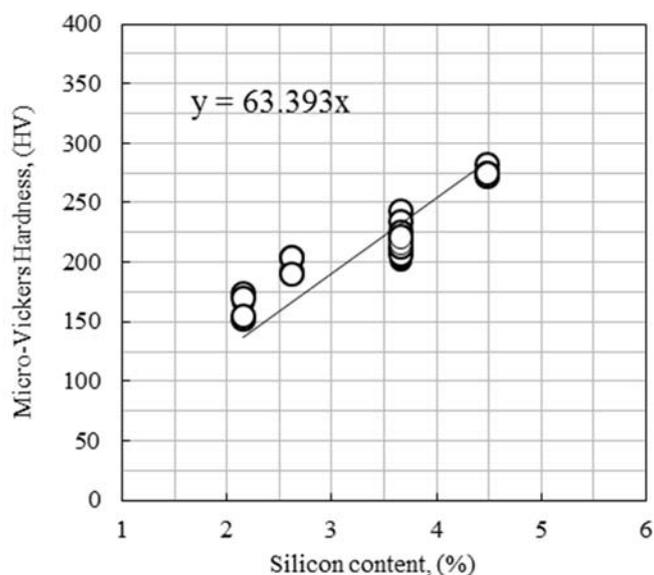


Fig.5-13 Impact toughness value of U-notch specimen plotted against micro-vickers hardness.

U試験片の衝撃値とビッカス硬度の関係は Fig.5-14 に示す。このとき試料 a, b と f の衝撃値はビッカス硬度の増加にともなって上昇した。試料 e の衝撃値は最高値となった。したがって、フェライト薄肉黒鉛鑄鉄の衝撃値は硬さに大きく影響されるが、同程度の硬さであれば黒鉛粒数が多くなるほど衝撃値は向上すると考えられる。

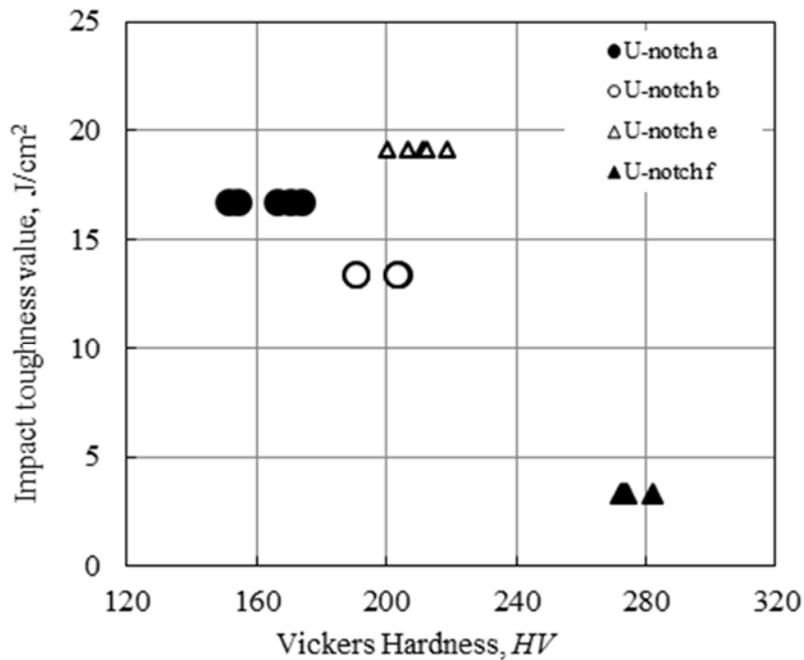


Fig.5-14 Impact toughness value of U-notch plotted against vickers hardness.

Fig.5.15 に試料 e と FCD600 の U-notch 衝撃試験片の変位-荷重の曲線を示す。試料 e の変位-荷重曲線によって、まず下降伏荷重 P_y に達した後、加工硬化過程を経て最大荷重 P_m に至る。その後、緩やかな除荷過程になった。これは西成らの研究によって標準 U 切欠き衝撃試験片から得た変位-荷重曲線の特徴に一致していた⁵⁾。したがって、本試験における 1.5mm 肉厚の衝撃試験片を用いて材料の衝撃特性を評価する

ことができると考えられる。FCD600のU切欠き衝撃試験片の変位 vs 荷重曲線は点線で描かれている。試験片 e 曲線と比べて、下降伏荷重に達する前の弾性変形の直線の傾きと、最大荷重に至った後の除荷の速度はほぼ同じであると考えられる。したがって、黒鉛鑄鉄の組織は下降伏荷重から最大荷重までの変形過程のみに影響を加えることがわかる。ブルズアイ組織を持つ黒鉛鑄鉄はフェライト組織を持つものより最大荷重が大きいが塑性変形量は小さいことがわかる。

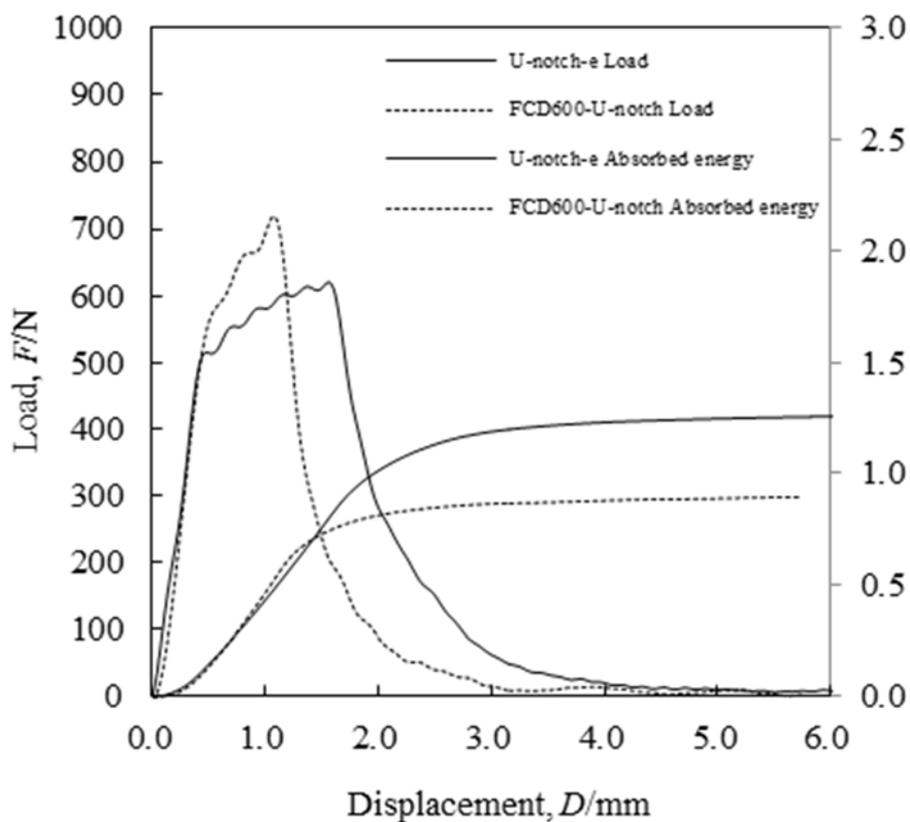


Fig.5-15 Displacement vs load curves for U-notch specimens of sample plate e and FCD 600.

5. 3. 4 黒鉛粒数の影響

Fig.5-16 に V 切欠き試験片における衝撃値に及ぼす黒鉛粒数の影響が示す。

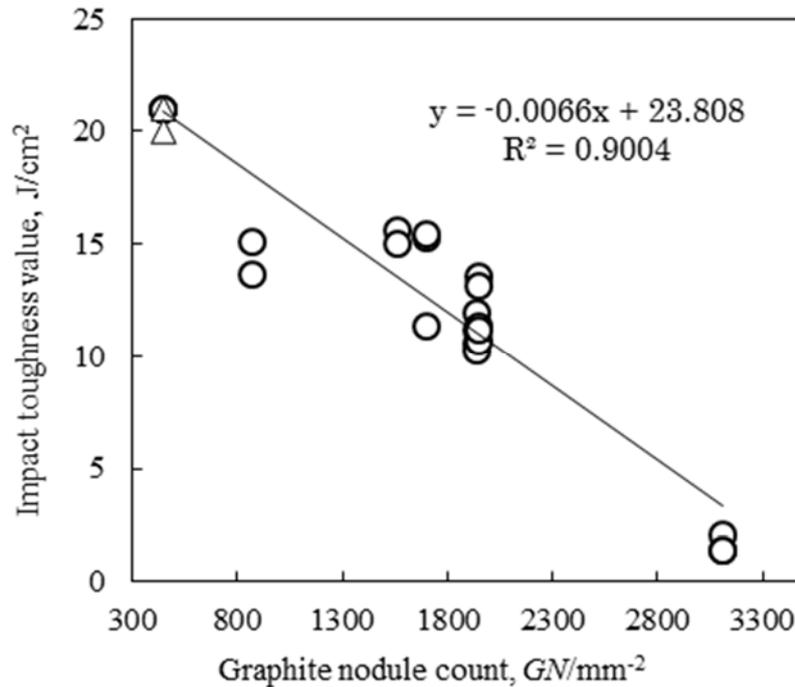


Fig.5-16 Impact toughness value of U-notch plotted against graphite nodule count.

本実験における薄肉黒鉛鋳鉄は黒鉛粒数が 860 個/mm² から 3,111 個/mm² までに変化していた。Fig.5-16 に示すように黒鉛粒数が 3,111 個/mm² を超えると薄肉黒鉛鋳鉄の衝撃値は急激に低下した。黒鉛粒数が約 860 個/mm² から 1,950 個/mm² までに変化する場合は、衝撃値は 13J/cm² から 16J/cm² の範囲で変化した。FCD400(400 個/mm²)の衝撃値を含めて黒鉛粒数と衝撃値の間には直線関係があり、この関係を線形近似すると(5-1)式が得られた。この式から黒鉛粒数が 100 個/mm² 増加すると、衝撃値は 0.66J/cm² 減少することがわかる。

$$E = -0.0066N + 23.808 \quad 5-1$$

E : 衝撃値, N : 黒鉛粒数

V切欠き試験片のビッカス硬さに及ぼす黒鉛粒数の影響を Fig.5-17 に示す．黒鉛粒数は 400 から 3,200 個/mm² までに変化している．ビッカス硬さのデータは，フェライト基地の薄肉黒鉛鑄鉄及び FCD400 とブルズアイ組織の FCD600 のビッカス硬さのデータを含んでいる．フェライト基地のビッカス硬さには黒鉛粒数が 2,000 個/mm² 以下に変化する場合，ビッカス硬さは 150 HV から 230HV までにばらついていた．黒鉛粒数が 2,500 個/mm² 以上になると，ビッカス硬さは 2,000 個/mm² 以下の試験片の値より高くなった．ブルズアイの FCD600 は黒鉛粒数の増加につれて基地の総合ビッカス硬さは下がっている傾向が見られた．

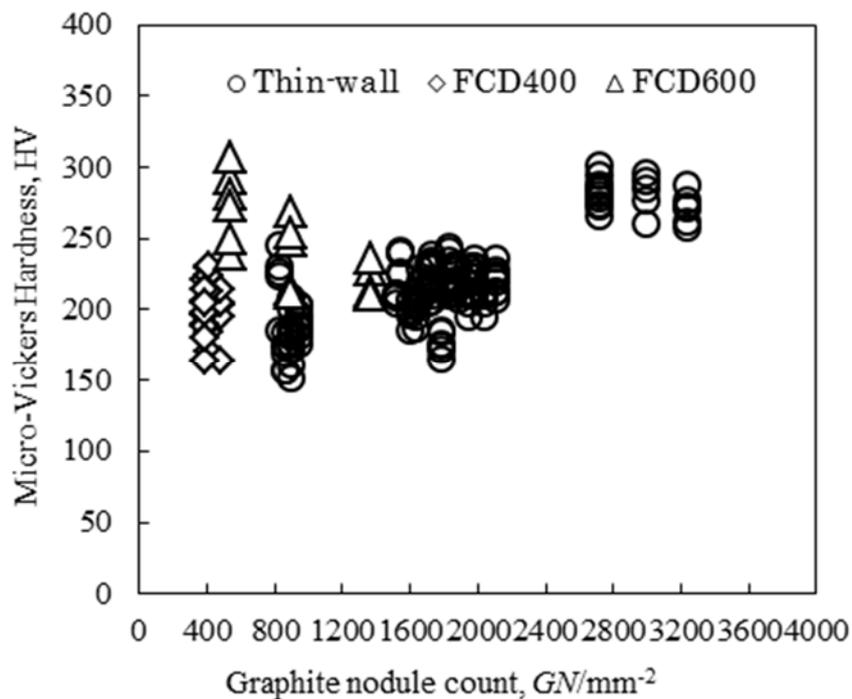


Fig.5-17 Micro-Vickers hardness value of V-notch plotted against graphite nodule count.

球状黒鉛鑄鉄の衝撃特性は，基地組織だけではなく黒鉛の存在状態に影響を受ける．黒鉛の存在状態を表すパラメータ

は黒鉛平均粒数，黒鉛球状化率，平均黒鉛間距離などが使われている．辻川らは球状黒鉛の破壊に黒鉛粒の役割を調査している⁶⁾．その報告によると，延性域で黒鉛粒は破壊の発生源となるが遷移域で共晶セル境界部が大きな影響を与える．そして，黒鉛粒数が多いほど，き裂伝ぱに占める黒鉛粒に伴うボイドの合体の割合が大きくなって吸収エネルギーは低くなる．小林らは黒鉛鑄鉄の破壊メカニズムについてまとめた⁷⁾．球状黒鉛鑄鉄は黒鉛自体がコンパクトであり，また不連続に存在しているため，特に延性破壊の場合に基地組織の影響を大きく受ける．フェライト黒鉛鑄鉄の場合に歪みに対して，まず黒鉛－基地界面において，はく離が発生する．次に黒鉛周りの基地に局所的な塑性変形が生じ，だ円形のボイドを形成する．このとき，基地中に微視き裂も発生するが，フェライト基地が延性に富むため容易に鈍化し，進展を妨げている．そして，さらに歪みが増加するとボイドが連結し，主き裂が進展する．一般的な黒鉛鑄鉄の黒鉛面積率はおよそ10%である．したがって，黒鉛の粒数が多いほど粒径は小さくなり，逆に黒鉛粒数が少なければ粒径は大きくなる．黒鉛粒径が小さく，粒数が多いほど上部棚域の吸収エネルギーは減少するが遷移温度は低下するのが，一般的な傾向である．

本実験のけい素量とフェライト粒径により基地において，き裂進展を妨げるものとは異なる．けい素の増加にともなうフェライト中での固溶硬化によって硬くなるため，き裂進展を妨げる効用は弱くなる．一般にはフェライトが共晶反応で生じるオーステナイトの炭素が黒鉛に拡散により形成される．黒鉛粒数が多いほど，共晶オーステナイト晶粒も多くな

ると考える。したがって、炭素の拡散により形成されたフェライト晶粒も多いと考えられる。フェライト晶粒界面には凝固ときの偏析などにより介在物が生じて、塑性変形のため、微視なき裂が発生しやすい。それでフェライト晶粒が細かくなって微視なき裂が歪みにより多く生じて破壊しやすくなると考えられる。Fig.5-8では、けい素含有量は3.66mass%以下でフェライトのマイクロビッカス硬さが大きい増加は見られなかった。したがって、以上3つのパラメータを考えて薄肉黒鉛鋳鉄のけい素量が3.66mass%以下で、黒鉛粒数の影響が確認されたと考えられる。以上のことより、試料の衝撃値には黒鉛粒数とけい素の両方の影響を受ける。薄肉球状黒鉛鋳鉄の組織の特徴の一つは黒鉛粒数が多い。そこで、けい素の影響を除いて黒鉛粒数のみの影響を調査する必要がある。

Fig.5-18に同等の硬さを有する試料の黒鉛粒数とV-ノッチ試験片の衝撃値と吸収エネルギーの関係を示す。ビッカス硬さが196HVから207HVの範囲で変化している。黒鉛粒数の増加により、衝撃値が下がる傾向が見られた。

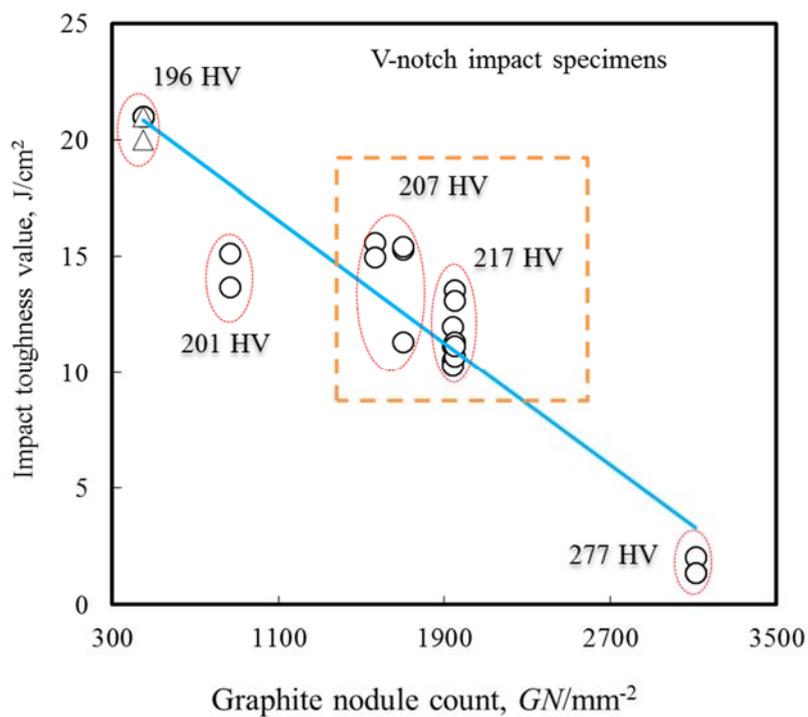


Fig.5-18 Relationship between graphite nodule count and impact toughness for V-notch specimens.

しかし、ビッカス硬さを 201 HV から 217 HV の狭い範囲で整理すると Fig.5-19 のようになる。黒鉛粒数の増加により、衝撃値がばらつき、明瞭な傾向は現れない。

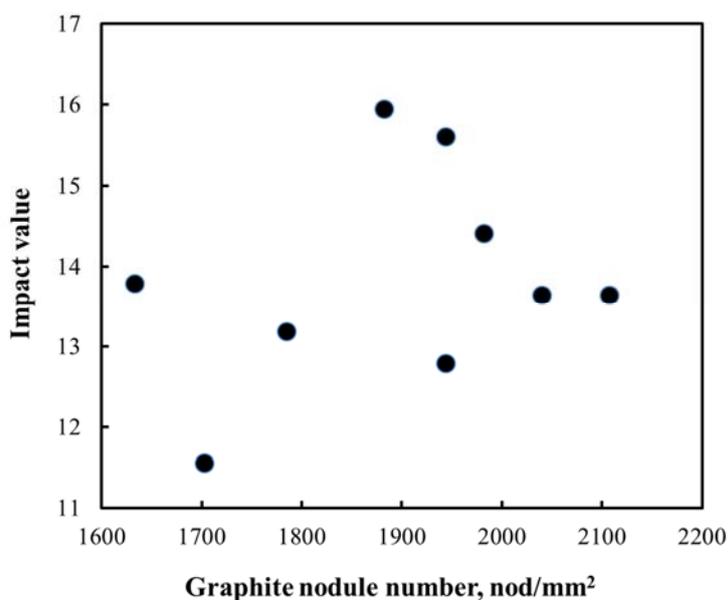


Fig.5-19 Relationship between graphite nodule count and impact toughness for V-notch specimens.

Fig.5-20 に黒鉛粒数に及ぼす亀裂発生と伝播のエネルギーの影響を示す。黒鉛粒数の増加により亀裂の発生と伝播のエネルギーの両方が増加する傾向となった。したがって、黒鉛粒数の増加には薄肉黒鉛鑄鉄のじんせいを向上させる効果があると考えられる。

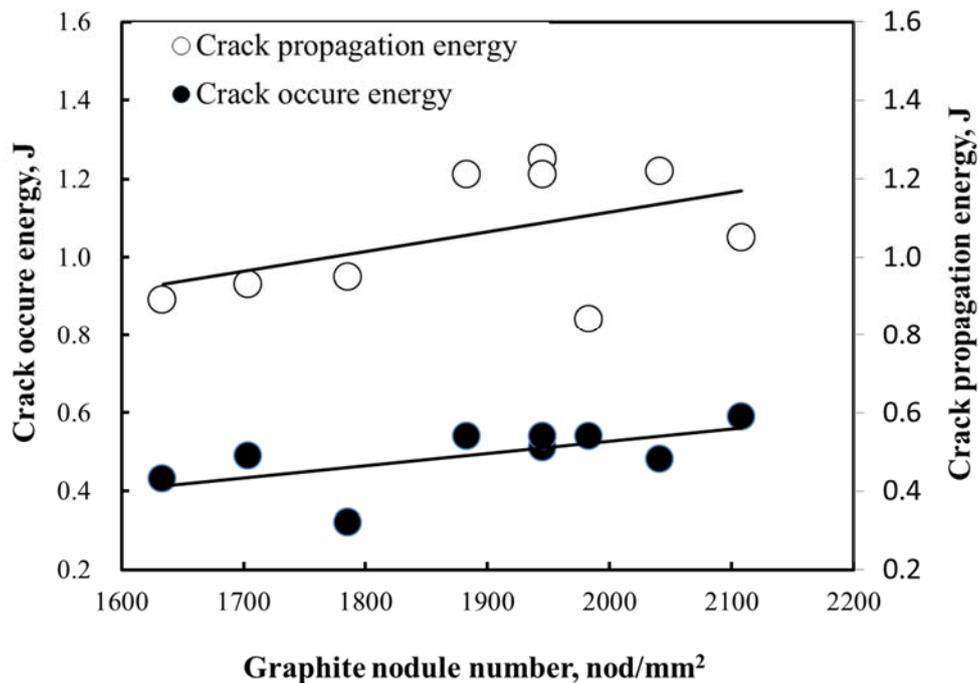


Fig.5-20 Relationship between the graphite nodule count and impact value and absorbed energy.

5. 3. 5 破面の観察

V切欠き試験片の破断面のSEM写真をFig.5-21に示す。観察視野は試験片の切欠き底の直下とした。けい素量が3.33mass%以下になると球状黒鉛を取り囲むディンプル破面となった。けい素の含有量が3.66mass%を超える場合に、破面に少量のへき開き面が混在した。けい素の含有量が4.48mass%を超えると、全面がへき開面となっていた。試験片aの破面には階段状のへき開破面が観察された。試料cとd

の破面写真には小さい黒鉛及び微小介在物を核として微小デ
 インプルが見られた。これは材料が破裂の過程で黒鉛により
 形成された空洞の合体をしやすくなるため、材料の衝撃じん
 性を低下させる。cとdの写真と比較して、cの写真にはサイ
 ズが他の黒鉛より非常に大きい黒鉛が認められる。これは試
 験片dの衝撃値は試験片cより高いである原因と考えられる。
 FCD400とFCD600の試験片の破断面はいずれも黒鉛の周り
 のフェライトの塑性変形により形成されたボイドが主に構成
 された延性破面である。これはけい素含有量が2.99mass%以
 下の薄肉黒鉛鋳鉄の破面と同様であった。FCD400の衝撃値
 は同じフェライト基地の薄肉試験片より高いのは黒鉛粒数の
 増加により有効断面積の減少によって、塑性変形抵抗が低下
 したことが原因として考えられる。

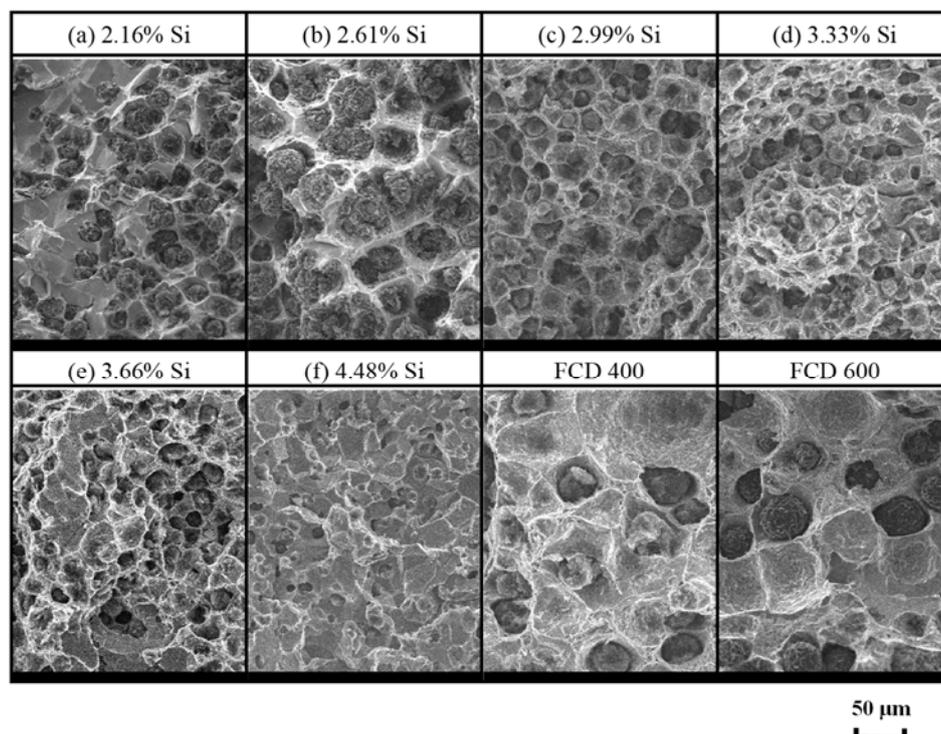


Fig.5-21 SEM photograph of V-notch specimens.

5. 4.結論

肉厚 2mm の Y-block 型にけい素含有量が異なる溶湯を鑄造した薄肉球状黒鉛鑄鉄試験片にフェライト化熱処理を施した。けい素量の相違により黒鉛粒数の変化させた。計装シャルピー試験機による衝撃値を求めた。基地の硬さ，衝撃試験片の切欠き形状，破断面状態について調べ，次の結果を得た。

(1)けい素の含有量が 3.66mass%を超えるとフェライト薄肉黒鉛鑄鉄の衝撃値が急に下がっていた。同時に黒鉛粒数が約 2,000 個/mm²以上になった。

(2)黒鉛粒数が増加するとともに衝撃値がほぼ直線的に下がる傾向がみられた。この傾向から線形近似により下の近似式を得た。

$$E = - 0.0066N + 23.808$$

E : 衝撃値， N : 黒鉛粒数

(3)薄肉黒鉛鑄鉄の延性破壊におけるけい素量が 3.66mass%以下で，黒鉛粒数はけい素量より衝撃値に大きい影響を与える

(4)破断面の観察から，けい素が 4.48%(黒鉛粒数を 3,000 個/mm²)以上になると破壊は，延性破裂から脆性破裂に変化した。

(5)黒鉛化を促進させるシリコンの添加は基地組織の硬さを上昇させ衝撃値を低下させる。

(6)同一硬さでは，黒鉛粒数の増加により，薄肉黒鉛鑄鉄の衝撃値は向上する。

参考文献

- (1) 永井恭一，岸武勝彦，大和田野利郎：鑄物，
58(1986)5. PP. 350-355
- (2) 塩田俊雄，小松真一郎，松岡敬，青木彰伸，夏青：鑄物，
59(1987)8, PP. 484-490
- (3) 信木関，塩田俊雄，旗手稔：近畿大学工学部研究報告，
No. 2004, PP. 35-41
- (4) 塩田俊雄，小松真一郎，松岡敬，青木彰伸，夏青：鑄物，
59(1987)8, PP. 484-490
- (5) 辻川正人，池永明，岡林邦夫：鑄物，53(1980)11, PP.
604-609
- (6) 辻川正人，池永明，岡林邦夫：鑄物，53(1980)11, PP.
604-609
- (7) 小林俊郎,山田伸弥：J. Soc. Sci., 1, 43(1994)494, PP.
1427-1436

第 6 章 総括

地球の環境汚染，省エネルギーの立場から，球状黒鉛鑄鉄の薄肉化が要望されている．しかし，薄肉化にすると，急冷のためチル化しやすい傾向と数量が相當的に多い黒鉛粒数が晶出することは薄肉球状黒鉛鑄鉄のミクロ組織の顕著的な特徴である．黒鉛粒数を増加させ，チル化組織の晶出を抑制することにはチル化を抑制するについて一つの解決方法である¹⁾．溶湯調整により黒鉛粒数を増加させ，チル無しミクロ組織を持つ薄肉球状黒鉛鑄鉄を得られた報告がいくつある²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾．しかし，いずれの研究には元湯の炭素当量に構成される炭素とけい素量が具体的に薄肉球状黒鉛鑄鉄のミクロ組織についての影響は触れなかった．また黒鉛粒数が非常に多い薄肉球状黒鉛鑄鉄には，黒鉛粒数が機械的性質についての影響が考えなければならない．しかし，そこについての報告が少ない．

本研究では炭素及びけい素の影響を着目し，冷却速度にも考え込んで，薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化についての影響を明らかにして，チル無し薄肉球状黒鉛鑄鉄の最適な製造プロセスを確立した．熱分析方法を利用し，薄肉球状黒鉛鑄鉄の溶湯性状からミクロ組織の中でチル晶出有無を予測することを検討して，薄肉球状黒鉛鑄鉄の溶湯評価方法を開発した．最後に，黒鉛粒数が 100 個/ mm^2 から $3,000$ 個/ mm^2 までの範囲に変化しているフェライト薄肉球状黒鉛鑄鉄の衝撃特性に及ぼす炭素と黒鉛粒数の影響を明らかにした．以上のことより，

極薄球状黒鉛鑄鉄の最適な製造プロセスと溶湯評価を提案した。

具体的に各章で得られた結果は以下の通りである。

第1章で本研究の研究目的と論文の構成を述べた。まずは、球状黒鉛鑄鉄の凝固、共晶凝固、溶湯処理方法を整理した。球状黒鉛鑄鉄には化学組成、凝固速度及び溶湯処理が黒鉛化について最も重要である。薄肉球状黒鉛鑄鉄には高い炭素当量と凝固速度を低下させることで黒鉛化を促進させるのが有効である。しかし、具体的に炭素とけい素の影響及び凝固速度をあわせるの影響はまだ及んでいる報告が少ない。薄肉球状黒鉛鑄鉄の製造プロセスを確立するため、様々な条件を考えなければならない。組成と溶湯処理の効果は最後に注湯の直前の溶湯の性状を反射されている。したがって、溶湯の黒鉛化能力を総合的に現れるパラメータで溶湯評価方法を確立するのは安定な薄肉球状黒鉛鑄鉄の製造プロセスを確立することにとって重要である。薄肉球状黒鉛鑄鉄の組織の特徴の一つは多い黒鉛粒数を持っている。黒鉛粒数が多くなったら、薄肉球状鑄鉄の機械的性質に与える影響は考えなければならない。球状黒鉛鑄鉄の高いじん性を保持するため、黒鉛粒数と衝撃特性の調査を行う必要がある。

第2章と第3章において、薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化を促進させる要因が系統的に調査した。化学組成、冷却速度及び注湯温度などの複数のパラメータの影響は明らかにした。極薄球状黒鉛鑄鉄製造の場合に冷却速度に関わらず、炭素量増加による炭素当量 CE_L (亜共晶成分から共晶成分にかけての初晶温度の変化は元素による凝固点降下を意味するもの)は

共晶組成で最適な溶湯組成を提案した。この組成で黒鉛の晶出量最大値になり、パーライト率が最低値になった。基地組織はパーライトを希望する場合(高強度が希望される)、炭素量を共晶組成(CE_L)以上で増加させることが有効である。しかし、けい素量の増加により炭素当量 CE_L はそのような傾向は見られなかった。けい素量の増加により、溶湯のけい素の濃度差が拡大すればするほど、黒鉛化を促進させ、黒鉛粒数を増加させる。またけい素量の増加は炭素量の増加より黒鉛化を促進させる効果がある。薄肉球状黒鉛鑄鉄黒鉛化と黒鉛粒数は組成と凝固速度(共晶開始の冷却速度)のみで決定することではなく、その以外凝固過程の影響因子が存在する。したがって、薄肉球状黒鉛鑄鉄の溶湯評価には化学組成と凝固速度以外に総合的なパラメータを調査する必要がある。

第4章で薄肉球状黒鉛鑄鉄の溶湯処理に及ぼす黒鉛化の影響を明らかにした。冷却曲線は核形成能力、黒鉛化能力及び化学組成の影響が複合して現る。熱分析から得られたパラメータ再輝反応の最大速度(V_{R-MAX})は球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化能力を総合的に表すことができる。したがって、組成と V_{R-MAX} から定式化の方法で薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数を推測することができる。この推測した黒鉛粒数はチル臨界黒鉛粒数を超えると完全な黒鉛化にした組織が得られる。さらに、このパラメータは溶湯の接種の効果を判別できることに明らかにした。最後に、薄肉球状黒鉛鑄鉄の溶湯評価の方法を提案した。製造プロセスを確立した後、CEカップでの熱分析方法、相関性分析及び回帰方法を用いて、溶湯性状と凝固速度に対する黒鉛粒数との関係を確立し、実の鑄物の肉厚から推測し

た臨界黒鉛粒数と比較して，最終の凝固組織のチル晶出有無を判断できる．球状黒鉛鑄鉄の製造プロセスは様々な条件を含んで非常に複雑な過程である．したがって，この溶湯の定性的な評価方法を用いて，薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化程度を注湯する前に確認して，完全に黒鉛化した製品の安定な生産についての貢献が期待される．

第5章では，黒鉛粒数と組成に及ぼす薄肉球状黒鉛鑄鉄の衝撃特性の影響を明らかにした．薄肉球状黒鉛鑄鉄の高じん性を確保するためには，けい素の含有量を3.66%以下に抑えて，黒鉛粒数にも2,000個/mm²以上に超えないようにすることを提案した．薄肉球状黒鉛鑄鉄の場合，黒鉛粒数の増加により，じん性を向上させる傾向が明らかにした．黒鉛粒数の増加及び基地硬さの増加によりの複合の効果で薄肉球状黒鉛鑄鉄のじん性を低下させる．したがって，薄肉球状黒鉛鑄鉄には高いじん性を持つため黒鉛粒数を増加させる上，けい素の含有量を抑制しなければならない．

本研究の主目は薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化に対して，元湯の炭素，けい素，凝固速度及び溶湯処理の影響を明らかにして，完全に黒鉛化になった溶製条件を提案して，熱分析結果により溶湯の評価方法にも提案して，最後にフェライト基地の衝撃特性に及ぼす黒鉛粒数，けい素及び硬さの影響を明らかにして，度高靱性薄肉球状黒鉛鑄鉄を成功に開発するために貢献することが期待される．

参考文献

- (1) 五十嵐芳夫, 中江秀雄 : 鑄造工学, 74(2002)30
- (2) D.M.Stefanescu, L.P.Dix, R.E.Ruxanda : AFS Transactions, 178(2002)1149
- (3) P.David, J.Massone, R.boeri, J.Sikora : ISIJ International, 44(2004)1180
- (4) 堀江皓, 小綿利憲, 阿部喜佐男, 千田昭夫 : 鑄物, 57(1985) 778
- (5) 小綿利憲, 平塚貞人, 千葉雅則, 鹿毛秀彦, 藤島晋平 : 鑄造工学, 84(2012)675
- (6) 堀江皓, 楊忠亮, 小綿利憲, 管井和人, 山田享, 千田昭夫 : 鑄物, 64 (1992) 693

付録 1(熱分析解析プログラム)

```
Sub thermAlanAlys20s()
```

```
Dim date1(5000) As Double, date2(5000) As Double,  
date3(5000) As Double, date4(5000) As Double
```

```
Dim date5(5000) As Double, date6(5000) As Double,  
date7(5000) As Double
```

```
Dim ok1(5000) As Double, ok2(5000) As Double, ok3(5000) As  
Double, ok4(5000) As Double, ok5(5000) As Double, ok6(5000) As  
Double, ok7(5000) As Double
```

```
Dim jk1(5000) As Double, jk2(5000) As Double, jk3(5000) As  
Double, jk4(5000) As Double, jk5(5000) As Double, jk6(5000) As  
Double, jk7(5000) As Double
```

```
Dim sk1(5000) As Double, sk2(5000) As Double, sk3(5000) As  
Double, sk4(5000) As Double, sk5(5000) As Double, sk6(5000) As  
Double, sk7(5000) As Double
```

```
Dim osk1(5000) As Double, osk2(5000) As Double, osk3(5000)  
As Double, osk4(5000) As Double, osk5(5000) As Double, osk6(5000)  
As Double, osk7(5000) As Double
```

```
Dim jsk1(5000) As Double, jsk2(5000) As Double, jsk3(5000)  
As Double, jsk4(5000) As Double, jsk5(5000) As Double, jsk6(5000)  
As Double, jsk7(5000) As Double
```

```
Dim ssk1(5000) As Double, ssk2(5000) As Double, ssk3(5000)  
As Double, ssk4(5000) As Double, ssk5(5000) As Double, ssk6(5000)  
As Double, ssk7(5000) As Double
```

```
Dim hk1 As Integer, hk2 As Integer, hk3 As Integer, hk4 As  
Integer, hk5 As Integer, hk6 As Integer
```

```
Dim a As Double, b As Double, c As Double, d As Double, c1  
As Double, c2 As Double
```

```
Dim c3 As Double, c4 As Double, c5 As Double, c6 As Double,  
c7 As Double, c41 As Double, c61 As Double
```

```
Dim kari As Double
```

```
Worksheets("Sheet1").Activate
```

```
hk1 = 10 * Cells(16, 11)
```

```
hk2 = 10 * Cells(17, 11)
```

```
hk3 = 10 * Cells(18, 11)
```

```
hk4 = 10 * Cells(19, 11)
```

```
hk5 = 10 * Cells(20, 11)
```

```
hk6 = 10 * Cells(21, 11)
```

```

For a = 1 To hk1
    date1(a) = Cells(a + 1, 6)
Next a

kari = 10000

For b = 1 To hk1
    If kari >= date1(b) Then
        kari = date1(b)
    End If
Next b

For b = 1 To hk1
    If kari = date1(b) Then
        c1 = c1 + 1

        jk1(c1) = Cells(b + 1, 1)
        ok1(c1) = Cells(b + 1, 2)
        sk1(c1) = Cells(b + 1, 6)
        jsk1(c1) = Cells(b + 201, 1)
        osk1(c1) = Cells(b + 201, 2)
        ssk1(c1) = Cells(b + 201, 6)

    End If
Next b

For a = 1 To hk2 - hk1
    date2(a) = Cells(a + hk2 + 1, 6)
Next a

kari = -10000
For b = 1 To hk2 - hk1
    If kari <= date2(b) Then
        kari = date2(b)
    End If
Next b

For b = 1 To hk2 - hk1
    If kari = date2(b) Then
        c2 = c2 + 1

```

```

        jk2(c2) = Cells(b + hk1 + 1, 1)
        ok2(c2) = Cells(b + hk1 + 1, 2)
        sk2(c2) = Cells(b + hk1 + 1, 6)
        jsk2(c2) = Cells(b + hk1 + 201, 1)
        osk2(c2) = Cells(b + hk1 + 201, 2)
        ssk2(c2) = Cells(b + hk1 + 201, 6)

    End If

Next b

    For a = 1 To hk3 - hk2
        date3(a) = Cells(a + hk2 + 1, 6)
    Next a

kari = 10000
For b = 1 To hk3 - hk2
    If kari >= date3(b) Then
        kari = date3(b)
    End If
Next b

For b = 1 To hk3 - hk2
    If kari = date3(b) Then
        c3 = c3 + 1
        jk3(c3) = Cells(b + hk2 + 1, 1)
        ok3(c3) = Cells(b + hk2 + 1, 2)
        sk3(c3) = Cells(b + hk2 + 1, 6)
        jsk3(c3) = Cells(b + hk2 + 201, 1)
        osk3(c3) = Cells(b + hk2 + 201, 2)
        ssk3(c3) = Cells(b + hk2 + 201, 6)
    End If

Next b

For a = 1 To hk4 - hk3
    date4(a) = Cells(a + hk3 + 1, 6)
Next a

For b = 1 To hk4 - hk3
    If date4(b) = 0 Then
        c4 = c4 + 1
        jk4(c4) = Cells(b + hk3 + 1, 1)
        ok4(c4) = Cells(b + hk3 + 1, 2)
        sk4(c4) = Cells(b + hk3 + 1, 6)
        jsk4(c4) = Cells(b + hk3 + 201, 1)
        osk4(c4) = Cells(b + hk3 + 201, 2)
        ssk4(c4) = Cells(b + hk3 + 201, 6)
    End If

Next b

kari = 10000

```

```

For b = 1 To c4
    If kari > osk4(b) Then
        kari = osk4(b)
        c41 = b
    End If
Next b

For a = 1 To hk5 - hk4
    date5(a) = Cells(a + hk4 + 1, 6)
Next a

kari = -10000

For b = 1 To hk5 - hk4
    If kari <= date5(b) Then
        kari = date5(b)
    End If
Next b

For b = 1 To hk5 - hk4
    If kari = date5(b) Then
        c5 = c5 + 1
        jk5(c5) = Cells(b + hk4 + 1, 1)
        ok5(c5) = Cells(b + hk4 + 1, 2)
        sk5(c5) = Cells(b + hk4 + 1, 6)
        jsk5(c5) = Cells(b + hk4 + 201, 1)
        osk5(c5) = Cells(b + hk4 + 201, 2)
        ssk5(c5) = Cells(b + hk4 + 201, 6)
    End If
Next b

```

```

For a = 1 To hk5 - hk4
    date6(a) = Cells(a + hk4 + 1, 6)
Next a
For b = 1 To hk5 - hk4
    If date6(b) = 0 Then
        c6 = c6 + 1
        jk6(c6) = Cells(b + hk4 + 1, 1)
        ok6(c6) = Cells(b + hk4 + 1, 2)
        sk6(c6) = Cells(b + hk4 + 1, 6)
        jsk6(c6) = Cells(b + hk4 + 201, 1)
        osk6(c6) = Cells(b + hk4 + 201, 2)
        ssk6(c6) = Cells(b + hk4 + 201, 6)
    End If
Next b
kari = -10000
For b = 1 To c6
    If kari < osk6(b) Then
        kari = osk6(b)
        c61 = b
    End If
Next b
For a = 1 To hk6 - hk5
    date7(a) = Cells(a + hk5 + 1, 6)
Next a
kari = 10000
For b = 1 To hk6 - hk5
    If kari >= date7(b) Then

```

```

        kari = date7(b)

    End If

Next b

For b = 1 To hk6 - hk5

    If kari = date7(b) Then

        c7 = c7 + 1

        jk7(c7) = Cells(b + hk5 + 1, 1)
        ok7(c7) = Cells(b + hk5 + 1, 2)
        sk7(c7) = Cells(b + hk5 + 1, 6)
        jsk7(c7) = Cells(b + hk5 + 201, 1)
        osk7(c7) = Cells(b + hk5 + 201, 2)
        ssk7(c7) = Cells(b + hk5 + 201, 6)

    End If

Next b

With Worksheets("Sheet2")
    .Cells(3, 5) = jk1(1)
    .Cells(4, 5) = jk2(1)
    .Cells(5, 5) = jk3(1)
    .Cells(6, 5) = jk4(1)
    .Cells(7, 5) = jk5(1)
    .Cells(8, 5) = jk6(1)
    .Cells(9, 5) = jk7(c7)
    .Cells(12, 5) = ok1(1)
    .Cells(13, 5) = ok2(1)
    .Cells(14, 5) = ok3(1)
    .Cells(15, 5) = ok4(1)
    .Cells(16, 5) = ok5(1)
    .Cells(17, 5) = ok6(1)
    .Cells(18, 5) = ok7(c7)
    .Cells(21, 5) = sk1(1)
    .Cells(22, 5) = sk2(1)
    .Cells(23, 5) = sk3(1)
    .Cells(24, 5) = sk4(1)
    .Cells(25, 5) = sk5(1)
    .Cells(26, 5) = sk6(1)
    .Cells(27, 5) = sk7(c7)
    .Cells(3, 10) = jsk1(1)
    .Cells(4, 10) = jsk2(1)
    .Cells(5, 10) = jsk3(1)
    .Cells(6, 10) = jsk4(1)

```

```
.Cells(7, 10) = jsk5(1)
.Cells(8, 10) = jsk6(1)
.Cells(9, 10) = jsk7(c7)
.Cells(12, 10) = osk1(1)
.Cells(13, 10) = osk2(1)
.Cells(14, 10) = osk3(1)
.Cells(15, 10) = osk4(1)
.Cells(16, 10) = osk5(1)
.Cells(17, 10) = osk6(1)
.Cells(18, 10) = osk7(c7)
.Cells(21, 10) = ssk1(1)
.Cells(22, 10) = ssk2(1)
.Cells(23, 10) = ssk3(1)
.Cells(24, 10) = ssk4(1)
.Cells(25, 10) = ssk5(1)
.Cells(26, 10) = ssk6(1)
.Cells(27, 10) = ssk7(c7)
.Cells(30, 5) = jk4(c41)
.Cells(31, 5) = ok4(c41)
.Cells(32, 5) = sk4(c41)
.Cells(33, 5) = jk6(c61)
.Cells(34, 5) = ok6(c61)
.Cells(35, 5) = sk6(c61)
.Cells(30, 10) = jsk4(c41)
.Cells(31, 10) = osk4(c41)
.Cells(32, 10) = ssk4(c41)
.Cells(33, 10) = jsk6(c61)
.Cells(34, 10) = osk6(c61)
.Cells(35, 10) = ssk6(c61)
```

End With

End Sub

謝 辞

本研究を遂行するに当たり，終始懇切丁寧に指導賜りました室蘭工業大学工学研究科教授 桃野正先生，齋藤英之先生及び生産システム工学系専攻，機械航空創造系学科講師長船康裕先生に謹んで厚く感謝の意を表します．

本研究を実施するに当たり，様々な御助言，御指導をいただきました，室蘭工業大学助教田湯善章先生に心から感謝いたします．